THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Oleg Eric ANITOFF

L'EFFET PHOTODIELECTRIQUE DANS DES SYSTEMES D'INTERET BIOLOGIQUE

Soutenue le 25 mars 1983, devant la Commission d'Examen

MM.	M. GHELFENSTEIN	Président
	M. DUQUESNES	Examinateurs
	A.J. BERTEAUD	
	P. RIGNY	
	A. BARRAUD	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Oleg Eric ANITOFF

L'EFFET PHOTODIELECTRIQUE DANS DES SYSTEMES D'INTERET BIOLOGIQUE

Soutenue le 25 mars 1983, devant la Commission d'Examen

MM.	M. GHELFENSTEIN	Président
	M. DUQUESNES	Examinateurs
	A.J. BERTEAUD	
	P. RIGNY	
	A. BARRAUD	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0017

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de SACLAY. Avant d'en exposer les résultats, j'exprimerai ma gratitude à tous ceux qui ont permis l'aboutissement.

Je remercie M. SUTTON de m'avoir accueilli dans sa Section, M. ROTH (Directeur de Recherche à la DESICP) et M. RIGNY, Chef du D.P.C., pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'élaboration de cette thèse,

Mr le Professeur GHELFENSTEIN, qui a accepté de présider le Jury,

Mr le Professeur DUQUESNE, ainsi que Mrs BERTEAUD et BARRAUD, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail,

Melle TYSICIEWICZ et Mr ROUX (du Département de Biologie), pour leur fructueuse et efficace collaboration.

Je remercie aussi pour leur assistance, mes parrains au C.N.R.S. : MM. JOUSSOT-DUBIEN, HELENE, LAVOREL.

Je remercierai aussi tous ceux qui m'ont fait bénéficier et profiter de leur connaissance, en particulier MM. LEICKNAM, CECCALDI, CAPITINI, BOTTER, DIRIAN.

La compétence de Mmes LACOSTE, MOREAU, PICHON et DEMOUTH m'a été précieuse : je tiens à leur exprimer ici ma profonde gratitude ainsi qu'à tous mes camarades du CEN/Saclay.

Oleg Eric ANITOFF.

L'effet photodiélectrique dans des systèmes d'intêret biologique

Le thylakoïde,domaine photoactif du chloroplaste,est l"unité" biologique fonctionelle la mieux connue structuralement.Ainsi se prête elle mieux que la mitochondrie(non photoactive)à l'élaboration d'une théorie électromagnétique seule capable d'expliquer la cohérence observée experimentalement entre les mécanismes en apparence fonctionellement indépendants de photooxydoréduction,transport actif d'ions et phosphorylation de l'ADP en ATP.
Du fait que les propriétés d'ordre,de structure et de cohérence à moyenne distance(1 à 100nm)de la matière se manifestent dans l'analyse de sa permittivité diélectrique et de sa susceptibilité magnétique et en raison de la non existence antérieure d'une technique permettant l'analyse précise de la faible variation de susceptibilité électromagnétique inductible par le seul effecteur non intrinsèquement corrélé le champ optique fréquentiel,un dispositif nouveau et original sur les plans technique et conceptuel a été construit,le spectromètre photodiélectrique,dont les description et théorie de fonctionnement font l'objet de la première partie de cette thèse.

L'étude de l'effet photodiélectrique induit par laser impulsionnel dans des fractions d'origine végétale de concentration élevée en thylakoïde ou en l'une de ses pré-soustructure,le complexe protochlorophyllide-protéine ou dans des pigments synthétiques tels que la dicyanine-A et la chloroaluminiumchlorophthalocyanine m'a permis d'établir l'existence de l'effet photodiélectrique synchrone(effet photodiélectrique"vrai"),mesure quantitative du produit scalaire de la durée de vie de l'état excité et de son excès de polarisabilité par rapport à l'état

fondamental,scalaire que je nomme aussi quadrivolume(spatiotemporel) excitonique.

Dans les fractions d'origine végétale vitrifiées par trempe à 77 K,j'ai établi l'observabilité d'un phénomène nouveau,l'effet photodiélectrique retardé évolutif(que je nomme désormais R.I.T.D.C: Radiation Induced Transient Dipole Création),que j'explique par la formation transitoire avec effet de mémoire d'une espèce stabilisé par singularités L,$(e^{-}L_{n}H^{+})$.

J'ai réussi ensuite à confirmer cette interprétation par l'induction au moyen d'une source complètement différente(rayonnement gamma du cobalt 60)d'un phénomène de même nature,l'activation de l'ion orthophosphate en phase vitreuse.A pH 5,ce phénomène est effectivement explicable par la formation de $(e^{-}L_{n}H^{+})$.
En phase clathrate et à pH 8,la formation de e^{-} n'est plus nécessaire: l'activation par effet de champ de cavité au voisinage d'une singularité L semble suffisante.D'autres interprétations restent cependant possibles.

L'importance des singularités L justifie l'investigation des propriétés structurales et dynamiques de l'eau interfaciale ou confinée:
L'application du spectromètre photodiélectrique à l'étude thermodynamique et cinétique de l'équilibre entre micelles inverses d'Aérosol O.T. et surfactant(hydraté?)monomère,la variation de permittivité diélectrique résultant alors d'un effet purement thermique(effet photothermodiélectrique),décrite en(II,4)illustre la puissance de la nouvelle technique décrite dans la première partie.

Enfin,une théorie de la cohérence électromagnétique à longue distance est ébauchée en (II,1),dont les développements permetront la modelisation conceptuelle de structures plus complexes que le thylakoïde ou la mitochondrie,conduisant éventuellement à une théorie générale de la bionique.

Oleg Eric ANITOFF.

The Photodielectric Effect and its interpretation in systems modelizing biological functions.

The thylakoïd,photoactive part of the chloroplast,is the best known functional biological unit.Thus its study is a better subject than for example the mitochondria to achieve the goal of a unified electromagneti theory,which is necesserily required to explain the coherence between the apparently independent mechanisms of photooxydoreduction,active ion transport and regenerative phosphorylation of ADP.

The dielectric permittivity and the magnetic susceptibility are good vectors of information on the medium range(1 to 100nm)order,structure and coherence of matter.Since no technique enabling a precise analysis of the small electromagnetic susceptibility variation induced by an uncorrelated effector such as light was previously available,I have designed and constructed a new apparatus,the photodielectric spectrometer.

This spectrometer,wich is original on both the technical and conceptual standpoints,is described in the first part of this thesis.

The investigation of the pulsed laser induced photodielectric effect in vegetal fractions concentrated in thylakoïd or in sub-unit precursors such as protochlorophyllid-protein complex,or in synthetic dyes such as dicyanine A or chloroaluminum-chlorophthalocyanine enables the observation of the synchronous photodielectric effect,wich is a measurement of the scalar product excited state lifetime x excess polarisability vs ground state.

In vegetal fractions vitrified by fast cooling down to liquid nitrogen temperature(77K),I have prooved the observability of a new phenomenon, the delayed photodielectric effect,wich I now refer to as R.I.T.D.C. (meaning Radiation Induced Transient Dipole Creation).

UNIV. LEIDEN NEL.

This phenomenon results from the transient formation,with a memory effect the origin of which is still not very clear,of a L-singularit (Bjerrum L"faults") stabilized species with a high electric dipole moment: $(e^- L_n H^+)$.

I have also succeeded in inducing a phenomenon of similar nature in vitrified orthophosphate ion solutions under irradiation(^{60}Co source).At pH 5,$(e^-L_nH^+)$ is formed,which is able to activate a tetrahedral orthophosphate ion to the sp^3d configuration,leading to duplicative phosphorylation.

At pH 8,in a clathrate phase(ethanol/water 20/80 at 77K),the electron does not seem involved in the duplicative phosphorylation:this phenomenon could result from the cavity field effect near a L-singularity.

L-singularities in vitrified or clathrate-like phases and non-bulk water such as interfacial or micellarised water are thus highly significant in life processes.

In the second part(chapter 4),the analysis of the laser induced thermodielectric effect(photothermodielectric effect)in inverted micelles of Aerosol O.T. shows the high power of the new technique I have created:from a set of measurements of laser induced T-jump equilibrium shift in the micelle-monomer system,both the thermodynamic and complex(3 phases)kinetics of this structural equilibrium can be determined.

Finally,an approach to the theory of long-range electromagnetic coherence is presented in (II,1).Further developments will enable a coherent theory of bionics.

TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE

1 - DESCRIPTION ET THÉORIE DE FONCTIONNEMENT DU SPECTROMÈTRE PHOTODIÉLECTRIQUE

1.1 - Description générale
1.2 - Laser
1.3 - Cellule de mesure
1.4 - Analyse théorique de l'oscillateur à JFET
1.4.1 - Condition d'établissement de l'oscillation
1.4.2 - Bruit de phase de l'oscillateur
1.4.3 - Remarque concernant le processus de limitation
1.5 - Chaîne de multiplicateurs et changeurs de fréquence
1.6 - Chaîne de traitement digital
1.6.1 - Compteur
1.6.2 - Mémoire
1.6.3 - Convertisseur digital/analogique
1.6.4 - Horloges
1.6.5 - Compteur de tirs laser
1.6.6 - Circuits de synchronisation

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE SYSTEMES D'INTERET BIOLOGIQUE

1 - QUELQUES ASPECTS CHIMIQUES, PHOTOMIQUES ET ÉLECTRIQUES DE CERTAINES SPECTRUCES D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE

1.1 - Structure simplifiée de systèmes biologiques convertisseurs d'énergie : exemple du thylakoïde

1.2 - Propriétés électriques générales et prévision de propriétés électriques spécifiques des macromolécules biologiques

2 - L'EFFET PHOTODIÉLECTRIQUE

2.1 - L'effet photodiélectrique vrai dans les structures biologiques pigmentées

2.2 - L'effet photodiélectrique retardé

3 - EFFET PHOTODIÉLECTRIQUE ET PHOTOPHOSPHORYLATION

3.1 - Propriétés électriques de phases aqueuses amorphes et rôle possible dans les structures biologiques

3.2 - Radiolyse gamma de verres eau-glycérol-phosphate : production d'une espèce phosphorylante

4 - L'EFFET PHOTOTHERMODIÉLECTRIQUE DANS LES MICELLES INVERSES D'AOT

4.1 - Intérêt des micelles inverses comme modèles de structures biologiques hydratées

4.2 - Mesures diélectriques statiques : application à la thermodynamique micellaire

4.3 - Mesures diélactriques dynamiques (effet photothermodiélectrique induit par laser) : application à la dynamique micellaire

- ANNEXES

Annexe 1 - Constantes diélectriques.

Annexe 2 - Effet tunnel inélastique. Application à la spectroscopie vibrationnelle

Annexe 3 - Recherche de propriétés diamagnétiques dépendant du champ dans le lysozyme

TRAVAUX EFFECTUES

RECHERCHE DE PROPRIETES MAGNETIQUES DEPENDANT DU CHAMP DANS LE LYSOSYME (ANNEXE 3)

RESULTAT NEGATIF (A 12 MHz) (DEVRAIT ETRE REETUDIE POUR D'AUTRES METHODES)

RECHERCHE DE VARIATIONS DE PERMITTIVITE DIELECTRIQUE INDUITE PAR LASER DANS :

1 SYSTEMES BIOLOGIQUES : CHLOROPLASTE THYLAKOIDE (II.2.1)

2 PIGMENTS : CHLOROALUMINIUM CHLOROPHTHALOCYANINE

3 MICELLES INVERSES (AOT) (II.4)

EFFET PHOTODIELECTRIQUE RAPIDE :

- MESURE DE LA POLARISABILITE TRANSITOIRE D'ESPECES EXCITEES
- MESURE DE QUADRIVOLUMES (ESPACE X TEMPS)

EFFET PHOTOTHERMODIELECTRIQUE

- MESURES THERMODYNAMIQUES DE L'EQUILIBRE MICELLE $\rightleftharpoons$ MONOMERE
- MESURE DE LA C.M.C. (II.4.2)

- MESURES DYNAMIQUES DES CONSTANTES DE VITESSE (II.4.3)

EFFET RETARDE (II.2.2)

ROLE DES PHASES ACQUEUSES VITREUSES

POSTULAT DE LA PAIRE ELECTRONS-PROTONS

MODELISATION DE LA PHOSPHORYLATION (L'UNE DES REACTIONS FONDAMENTALES DES SYSTEMES VIVANTS) : PHOSPHORYLATION INDUITE PAR γ (GENERATEUR D'E^-) DANS UN VERRE EAU-ALCOOL-PHOSPHATE (II.3.2)

2 MECANISMES POSSIBLES (A PH5 ET A PH8) A DEVELOPPER

DEVELOPPEMENT INSTRUMENTAL

ETUDE D'OSCILLATEUR HF

- A FAIBLE BRUIT
- SENSIBLE A LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE
- SENSIBLE A LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE

MESURE A BASSE TEMPERATURE
(3 A 4 °K)
OSCILLATEUR MOSFET
(ANNEXE III.1.1.3)

MESURE DE 77 A 300 °K
OSCILLATEUR JFET ou DMOS
(I.1.3 ou I.1.4)

DECLENCHEMENT, SYNCHRONISATION ET ALIMENTATION DES LASERS

DEVELOPPEMENT D'HORLOGE ET DE CIRCUITS DE SYNCHRONISATION ASSURANT L'AUTOMATISME DES OPERATIONS

ETUDE DES FACTEURS DETERMINANT LA SENSIBILITE ($d\varepsilon \sim 10^{-5}$)

- DERIVE THERMIQUE
- BRUITS ELECTRIQUE, THERMIQUE, ELECTROMAGNETIQUE

DEVELOPPEMENT DU SYSTEME MICROINFORMATIQUE (CALCULATEUR ZX81 PLUS INTERFACE D'EXTENSION MEMOIRE ET COMMANDE DE TABLE TRAÇANTE) POUR LE TRAITEMENT NUMERIQUE DES INFORMATIONS

ETUDE DE LA REDUCTION DU TEMPS DE MESURE PAR L'EMPLOI DE CHAINE DE MULTIPLICATEUR EN CLASSE C (L'APPAREIL PRESENT $\leq 1,2$ µS , APPAREILS CONCURRENTS : 10^2 A 10^3 µS)

PREMIERE PARTIE

1 - DESCRIPTION ET THEORIE DE FONCTIONNEMENT DU SPECTROMETRE PHOTODIELECTRIQUE

La découverte et l'exploitation des phénomènes photodiélectriques est intimement liée à la mise au point du spectromètre diélectrique à multiplication de fréquence, dans lequel la variation de fréquence d'un oscillateur de haute stabilité, dont le condensateur d'accord contient l'échantillon à étudier, est amplifiée par une chaîne de multiplicateurs de fréquence en classe C, afin d'obtenir à la fois une sensibilité élevée ($\Delta\varepsilon = 10^{-5}$) et un temps de mesure court (1,2 µs).

L'utilisation de chaînes de multiplicateurs de fréquence de rang élevé (1 000 à 10 000, dernier chiffre semblant représenter le maximum réalisable) a été mentionné à plusieurs reprises dans des rapports et articles émanant du JPL (Jet Propulsion Laboratory) et de la NASA : comme moyen d'amplifier le bruit de phase d'un oscillateur afin d'en juger les qualités de façon directe au moyen d'un analyseur de spectre hyperfréquence (36,17).

En raison de l'importance commerciale et militaire de tels systèmes (télécommunication par satellite), aucun renseignement pratique concernant les moyens de réaliser de telles chaînes de multiplication de rang élevé ainsi que des oscillateurs à faible bruit de phase n'est jamais donné dans de tels rapports : ces problèmes n'étant connus que des spécialistes de télécommunications, aucune application à la recherche fondamentale n'a jamais été signalée ni même envisagée.

La réalisation de cet appareil n'a été possible que grâce à mon expérience antérieure dans ces domaines, et il importe de souligner que, alors que la section digitale de mon spectromètre ne fait appel qu'à une mise en oeuvre très classique de circuits logiques (ECL, TTL et CMOS), la section analogique haute fréquence pose des problèmes d'optimisation très complexes pratiquement à chaque étage. En particulier, il est essentiel de minimiser le bruit de phase et les modulations parasites (AM et FM) des différents scintillateurs, de veiller à la stabilité absolue de chaque étage multiplicateur (absence d'oscillations parasites) en n'oubliant pas qu'en raison du fort couplage existant entre ces étages, le réglage de chacun se répercute sur ses voisins. Du faut de leur position en tête de chaîne, la conception de l'oscillateur de mesure, du premier mélangeur et du premier tripleur, est pratiqulièrement critique et de nombreuses configurations ont dû être étudiées avant d'éliminer les multiples artefacts qui peuvent être induits dans des circuits électroniques mal conçus par les intenses perturbations électromagnétiques associées au fonctionnement d'un laser impulsionnel.

1.1 - DESCRIPTION GÉNÉRALE

Le schéma général du dispositif de mesure est représenté figure A. Il comporte :

a) un laser à rubis LA 632 (CSF) *

b) une cellule de mesure,

c) une chaîne de multiplicateurs de fréquence et de changeurs de fréquence, avec un dispositif de rattrapage automatique de la dérive thermique,

d) un compteur à mémoire, relié à une table traçante et une chaîne digitale assurant la synchronisation des opérations de déclenchement du laser, enregistrement du phénomène et relecture automatique sur enregistreur.

* CSF, Laser à rubis type LA 632

1.2 - LASER

Le principe de fonctionnement du laser à rubis est bien connu et ne sera pas détaillé ici.

Le schéma général en est représenté figure A.1 : il s'agit d'un laser à deux étages (barreaux de rubis de 100 x 10 mm), le premier, placé dans une cavité résonnante, constitue l'oscillateur capable de délivrer une énergie de 1 Joule en mode relaxé. Le faisceau émis est alors constitué d'un train d'impulsions d'une durée totale de 350 µs, dont la structure discrète est mise en évidence au moyen d'une photodiode BPY 13 A (RTC) polarisée sous - 18 V (compte tenu du temps de montée de l'impulsion laser - environ 10 ns, une tension de polarisation supérieure n'est pas nécessaire) et reliée à un oscilloscope à mémoire Tektronix type 7834 équipé d'un tiroir vertical 7 A 19 (bande passante 500 MHz ; impédance d'entrée de 50 ohms).

Cet oscillateur peut fonctionner en mode déclenché si l'on introduit dans la cavité résonnante un verre saturable, tel que le verre RG 695 de la Société SCHOTT (sous la forme d'un disque de 49 mm de diamètre et 0,7 mm d'épaisseur).

Le faisceau de sortie est alors constitué de 1, 2, 3 ou 4 impulsions (selon la tension de charge, comprise entre 7 000 et 8 000 volts, de la batterie de condensateurs de 52 µF qui se décharge dans le flash hélicoïdal assurant le pompage du barreau oscillateur), chacune d'une largeur à mi-hauteur de 40 ns environ.

La répartition temporelle de ces impulsions est aléatoire du fait du caractère passif du mode de déclenchement (toutefois, l'intervalle de temps séparant le signal électrique de déclenchement de la première impulsion est supérieur ou égal à 270 µs, et l'intervalle de temps entre deux impulsion successives est compris entre 50 et 100 µs).

Le second étage (barreau amplificateur) apporte un gain en énergie de 4 : en mode relaxé, l'énergie totale du train d'impulsions est alors de 4 Joules.

La lumière laser émise est par ailleurs polarisée horizontalement (en raison de l'orientation de l'axe optique du barreau de rubis monocristallin).

1.3 - CELLULE DE MESURE

La cellule utilisée pour les mesures d'effet photodiélectrique dans les chloroplastes et solutions de micelles inverses est représentée figure A.4 : l'échantillon, solide ou liquide, d'un volume de 0,6 cm^3, est placé dans une cavité coaxiale de 1 cm de longueur totale et 1 cm de diamètre, constituant une partie de la capacité d'accord d'un oscillateur à faible bruit (décrit plus loin). Cette cavité est isolée thermiquement du reste du bloc oscillateur par des pièces de plexiglas, et l'électrode externe est traversée par un canal permettant la circulation d'un fluide thermostatique :

- azote liquide pour les mesures à 77 K (l'azote liquide étant fourni par un récipient de Dewars pressurisé, d'une capacité de 10 litres, assurant une autonomie de 3 heures ;

- acétone ou éthanol ou trichloréthylène ou mélange trichloréthylène/tétrachlorure de carbone refroidi par la glace carbonique et mis en circulation par une pompe électrique pour les mesures effectuées entre -78°C et -30°C (0°C = 273,16 K) ;

- mélange eau/éthylène glycol et bain thermostatique type U 10 de la Société M.T.W. (Mechanik Prüfgeräte Medingen) pour les mesures effectuées entre -20°C et +80°C.

Un dispositif de mesure diélectrique à 4 K a toutefois été réalisé (figure 2) : il exploite l'aptitude des dispositifs à porteurs majoritaires (tels que diode tunnel et transistor MOSFET) à fonctionner jusqu'à 3 K.

La conception d'un oscillateur de mesure de haute sensibilité et pouvant accepter des échantillons de propriétés diélectriques très diverses est particulièrement critique. La détermination optimale du paramètre de saturation nécessite un compromis entre la nécessité d'une fonction de limitation franche, afin de bien découpler la réponse de l'oscillateur vis-à-vis des termes réel et imaginaire de la permittivité diélectrique, et celle de ne pas dégrader le coefficient de surtension du circuit oscillant par un écrétage abusif : ainsi, la fonction de limitation dans l'oscillateur de mesure, représenté figure 3, est assurée par trois diodes de commutation 1 N 4148 en série, et non une seule diode comme sur la plupart des oscillateurs.

Dans le cas de l'oscillateur représenté figure 2, aucune diode de limitation n'avait été introduite car l'emploi d'un dispositif au silicium à porteurs minoritaires, est impossible à 4 K : seule la saturation du gain du MOSFET assure la limitation de l'amplitude de l'oscillation, et le bruit de phase de l'oscillateur se trouve très dégradé (cet inconvénient pourrait être réduit par l'emploi d'une diode de limitation à l'arséniure de gallium par exemple).

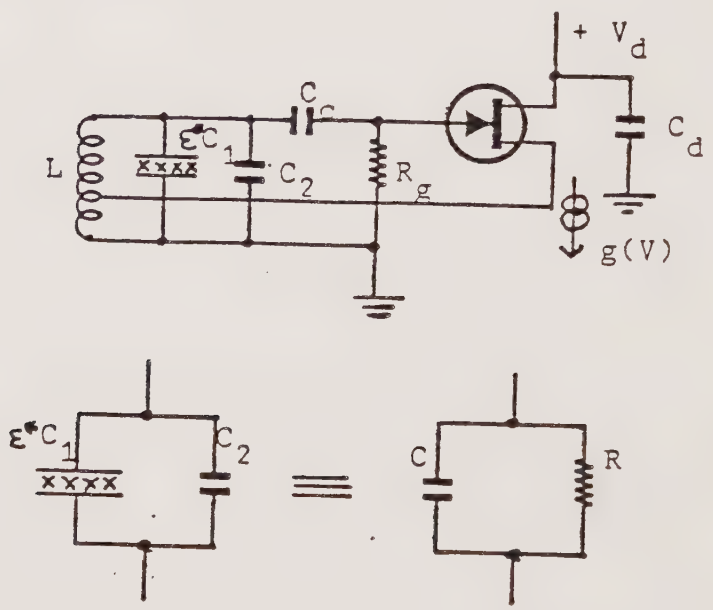
Il faut remarquer que dans le cas d'un oscillateur à JFET, la jonction grille-canal peut contribuer à la fonction de limitation, en l'absence de diode externe. L'expérience nous a montré cependant que l'utilisation de la diode grille-canal comme diode de limitation conduit à une dégradation du bruit de phase de l'oscillateur.

La cavité contenant l'échantillon est fermée par une fenêtre circulaire de quartz de 3 mm d'épaisseur, permettant l'irradiation de l'échantillon par le faisceau du laser à rubis.

Un canal aboutissant à la face externe de cette fenêtre permet le passage d'un courant d'azote gazeux, ralentissant la condensation de glace lors des mesures à basse température.

1.4 - ANALYSE THÉORIQUE DE L'OSCILLATEUR À JFET

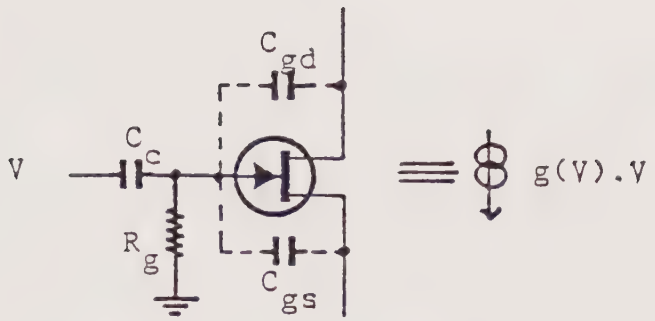
Schéma de principe de l'oscillateur à JFET, canal N, en montage drain commun :



$$Z = - i/(2 \pi F ((\varepsilon' - i\varepsilon'') C_1 + C_2))$$

$$1/Z = 1/R + 2 i \pi F (\varepsilon' C_1 + C_2)$$

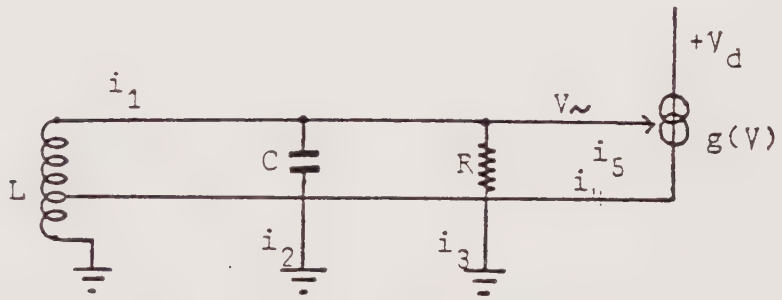
$$C = \varepsilon' C_1 + C_2 \qquad R = 1/(2 \pi F \varepsilon'' C_1)$$



g(V) = 2 à 5 mA/V et réel si F << 500 MHz.

C_{gd} et C_{gs} sont faibles (quelques pF), stables (varient en $V_{ds}^{1/2}$) et sont inclus dans C_2, dont la valeur est déterminée expérimentalement.

On est ramené au schéma équivalent suivant :



1 - Le transistor JFET est considéré comme un générateur de courant commandé en tension, donc :

$$i_5 = 0 \qquad \text{d'où} \qquad i_1 + i_2 + i_3 = 0$$

2 - La source du JFET est ramenée à une fraction N (en nombre de spires) de l'enroulement d'inductance L, d'où :

$$i_4 = g(V) \cdot (V_\sim - N.V_\sim)$$

3 - En appliquant la loi de Lenz, il vient :

$$V_\sim = d\ /dt = L\ di_1/dt + N^2.L\ di_4/dt$$

4 - Dans la branche capacitive : $dV_\sim\ /dt = i_2/C$

5 - Dans la branche résistive : $V_\sim = R\ i_3$

D'où finalement :

$$V_\sim = - LC\, d^2V_\sim /dt^2 + L\,(N^2\,(1-N)\,g(V) - 1/R)\, dV_\sim/dt$$

Du fait de la fonction de limitation, g(V) diminue lorsque $V_\sim$ croît : après un temps d'établissement :

$$\tau \sim C_c \,.\, R_g \sim 0{,}5\ \mu s\ ,$$

le terme de premier ordre s'annule :

$$N^2\,(1-N)\,g(V) = 1/R$$

L'équation différentielle se réduit à celle d'un oscillateur harmonique de pulsation :

$$\omega = 1/\sqrt{LC} \quad = 1/\sqrt{L(\varepsilon'\,C_1 + C_2)}$$

- CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DE L'OSCILLATEUR

1.4.1 - Condition d'établissement de l'oscillation

Soit g(0) la transconductance initiale (avant établissement de l'oscillation) du transistor oscillateur ; typiquement on a :

g(0) = 5 à 7 mA/V pour un J-FET tel que 2N 4416

g(0) = 10 à 20 mA/V pour un D-MOS tel que SD 200 ou SD 202.

Un D-MOS (ou même un transistor MOS-FET classique tel que le MFE 121) constitue un élément actif intéressant pour des mesures à très basse température (l'oscillateur représenté figure 2 fonctionne immergé dans l'hélium liquide, soit 4 K),

mais nous ne l'avons pas retenu pour nos mesures pour deux raisons :

- il présente une tendance marquée aux oscillations parasites UHF ;
- dans la gamme de fréquence choisie, le facteur de bruit du 2N 4416 est plus favorable.

L'oscillation ne peut démarrer que si l'on a initialement :

$$N^2 (1-N)\, g(0) > 1/R \qquad \text{soit} \quad N^2 (1-N)\, g(0) > 2 \pi F \varepsilon'' C_1$$

Avec $F = 1/2 \pi \sqrt{L (\varepsilon' C_1 + C_2)}$.

Le rapport de couplage optimum N est tel que :

$$d(N^2 (1-N)) / d(N^2) = 0 \qquad \text{d'où} \quad N = 2/3$$

La condition limite d'ozcillation s'écrit alors :

$$\varepsilon'' < 4/27 \; g(0) \sqrt{L (\varepsilon' C_1 + C_2)} / C_1$$

Si la substance placée dans le condensateur de mesure présente une conductivité réelle σ', il faut remplacer ε'' par $(\varepsilon'' + (\sigma' / 2 \pi F \varepsilon_o))$, avec $\varepsilon_o = 8{,}85.10^{-12}$ U.S.I.

1.4.2 - Bruit de phase de l'oscillateur

Avec certaines solutions présentant une absorption diélectrique élevée (telles que des solutions de micelles inverses

de rapport en eau élevé et à température élevée), on constate que, bien que la condition d'oscillation soit satisfaite, l'enregistrement d'un signal en sortie de la chaîne de multiplicateurs de fréquence est impossible : le bruit de phase de l'oscillateur, multiplié par 10368 par la chaîne de multiplicateurs de fréquence, devient de l'ordre de grandeur du saut de fréquence dû aux effets photodiélectriques observés (la contribution au bruit de phase total des autres éléments oscillateurs, multiplicateurs et mélangeurs, est négligeable).

Le bruit de phase de l'oscillateur est donné par la relation classique (15) :

$$\Delta\varphi_B = \sqrt{\omega_o^2\ kT\ \tau\ /\ 2\ P\ Q^2} \quad \text{radians efficaces}$$

avec :

- ω_o fréquence de l'oscillateur,
- k $1{,}38.10^{-23}$ J/K,
- T température équivalente de bruit (dans le cas pratique où l'échantillon et le transistor oscillateur sont deux deux au voisinage de la température ambiante, cette température est voisine de 10^3K),
- τ durée de mesure de la fréquence de l'oscillateur. Elle est liée à la fréquence d'horloge H_1 par :

$$\tau = 6\ /\ H_1 > 1{,}2\ \mu s$$

- P puissance de sortie de l'oscillateur. En ne considérant que les pertes diélectriques dans l'échantillon :

$$P = V_{\sim}^2\ /\ 2R = \pi\ V_{\sim}^2\ F\ \varepsilon''\ C_1$$

avec $V_{\sim}$ = tension crête dans le circuit oscillant $\sim$ 5 V,

- Q coefficient de surtension du circuit oscillant :

$$Q = \omega_o\ CR = (\varepsilon'\ C_1 + C_2)\ /\ \varepsilon''\ C_1$$

La déviation de fréquence est liée à la déviation de phase par :

$$\Delta F_B = \Delta \varphi_B / 2 \pi \tau$$

d'où la relation finale :

$$\Delta F_B = kT/4 \pi^2 V_{\sim}^2 C_1 \left[C_1/\varepsilon' C_1 + C_2\right] \varepsilon'' \omega_o/\tau$$

soit :

$$\Delta F_B = \sqrt{kT/4 \pi^2 V_{\sim}^2 C_1} \left[C_1/(\varepsilon' C_1+C_2)^{5/4} L^{1/4}\right] \sqrt{\varepsilon''/\tau}$$

soit encore :

$$\Delta F_B = K (T, \varepsilon', L, C_1, C_2, V_{\sim}) (\varepsilon''/)^{1/2}$$

avec :

$T = 10^3$ K ; $C_1 = 1$ pF ; $C_2 = 6$ pF ; $L = 6,7$ µH ; $V_{\sim} = 5$ V ;

ε'	2	6	10
$K (T, \varepsilon', L, C_1, C_2, V_{\sim}) 10^3$	7,75	4,65	3,23

Par ailleurs, la déviation de fréquence correspondant à un signal associé à une variation $\Delta\varepsilon'$ de la permittivité diélectrique de l'échantillon est :

$$\Delta F_S/F = - 1/2 (C/(\varepsilon' C_1 + C_2)) \Delta\varepsilon'$$

Le rapport signal sur bruit est égal à 1 lorsque $\Delta_o F_B = \Delta F_S$, soit finalement :

$$\Delta\varepsilon' = 2\,(kT/V_{\sim}^2\,C_1)^{1/2}\,(L(\varepsilon'\,C_1 + C_2))^{1/4}\,(\varepsilon''/\tau)^{1/2}$$

Il existe donc une relation fondamentale entre la variation minimum de la partie réelle de la permittivité diélectrique mesurable et la partie imaginaire de celle-ci, qui limite la sensibilité de la technique utilisée ; on a :

$$\Delta\varepsilon'_{min} = K\,(\varepsilon'')^{1/2}$$

avec K étant donné par le tableau suivant

	$\varepsilon' = 2$	$\varepsilon' = 10$
$\tau = 1{,}2\ \mu s$	$3{,}6.10^{-6}$	$4{,}32.10^{-6}$
$\tau = 4{,}8\ \mu s$	$1{,}8.10^{-6}$	$2{,}16.10^{-6}$
$\tau = 12\ \mu s$	$1{,}1.10^{-6}$	$1{,}36.10^{-6}$

Par ailleurs, la permittivité diélectrique de l'échantillon étant déduite de la fréquence de l'oscillateur après multiplication par N = 10 368 et comptage moyen d'un compteur numérique pendant le temps τ, il existe une relation entre le temps de mesure τ et $\Delta\varepsilon'_{min}$.

$\Delta\varepsilon'_{min}$ correspond à $\Delta F_{s,min}$ tel que :

$$N\,\tau\,\Delta F_{s,min} = 1$$

d'où :

$$\Delta\varepsilon'_{min} = 2\,(\varepsilon'\,C_1 + C_2)/NF\,C_1\,\tau$$

ainsi, avec $C_1 = 1$ pF ; $C_2 = 6$ pF ; $\varepsilon' = 3$; F = 13 MHz ; N = 10 368 :

$$\Delta\varepsilon'_{min} \cdot \tau = 1{,}2.10^{-10}\ s$$

Pour un temps de mesure de 1,2 µs, la sensibilité limite due à l'incertitude de comptage est donc de 10^{-4}.

Pour un temps de 12 µs, elle est de 10^{-5} et s'ajoute à l'erreur, de même ordre de grandeur, due au bruit de phase de l'oscillateur.

Il est clair que dans le cas de solutions très absorbantes, telles que les solutions de micelles inverses citées en introduction, d'autres facteurs doivent intervenir pour expliquer le bruit de phase en sortie de chaîne, qui est supérieur d'un ordre de grandeur aux prévisions précédentes : la permittivité diélectrique de la matière est une grandeur macroscopique, affectée de fluctuations statistiques particulièrement importantes dans le cas de systèmes liquides hétérogènes.

Le processus de limitation d'amplitude de l'oscillateur fait intervenir un filtre passe-haut, qui n'élimine pas les fluctuations rapides d'amplitude du signal HF. Ces fluctuations d'amplitude sont converties en fluctuations de phase par modulation de l'angle d'ouverture des multiplicateurs de fréquence en classe C, ce qui conduit à l'excès de bruit de phase observé. L'analyse théorique de ce phénomène ne sera pas entreprise ici.

1.4.3 - Remarque concernant la tension crête dans le circuit oscillant et la fonction de limitation

Le calcul de bruit de phase de l'oscillateur nécessite la connaissance de la tension crête $V_\sim$, qui a été estimée précédemment à 5 V pour simplifier les expressions obtenues.

Il est en fait possible de calculer ce pramètre à partir de l'équation reliant la transconductance g(V) d'un JFET à la tension grille-source V_{GS}, la tension de coupure V_{GSoff} et la transconductance à polarisation nulle g(0) :

$$g(V) = g(0) \quad 1 - \frac{V_{GS}}{V_{GSoff}}$$

Si le redressement de la tension alternative dans le C.O. est effectué par m diodes en série (m = 3 dans le cas de la figure 3), alors :

$$V_{GS} = V_{\sim} - 0{,}6\ m$$

Du fait de la fonction de limitation, on a à l'équilibre :

$$N^2\ (1-N)\ g(V) = 2\ \pi\ F\ \varepsilon''\ C_1 = \varepsilon''\ C_1\ (L(\varepsilon'\ C_1 + C_2)^{-1/2}$$

d'où :

$$V_{GS} = V_{GSoff} \left[1 - \frac{g(V)}{g(0)} \right]$$

$$V_{\sim} = 0{,}6\ m + V_{GSoff} \left[1 - \frac{\varepsilon''\ C_1}{N^2\ (1-N)\ g(0)\ \sqrt{L\ (\varepsilon'\ C_1 + C_2)}} \right]$$

On en déduit la valeur de la tension crête dans le C.O. dans le cas de la figure 3 :

- pour un 2N 4416 typique :

$$V_{GSoff} = 6\ V\ ;\quad g(0) = 6.10^{-3}\ A.V^{-1}$$

et $C_1 = 10^{-12}\ F$; $C_2 = 6.10^{-12}\ F$; $L = 6{,}7.10^{-6}\ H$;

$$N^2\ (1-N) = 4/27.$$

		ε' = 2	5	10	15	20	30
ε'' = 0	m=1	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
	m=3	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
ε'' = 1	m=1	5,7	5,8	5,9	6	6,1	6,2
	m=3	6,9	7	7,1	7,2	7,3	7,4
ε'' = 2	m=1	4,75	5	5,3	5,5	5,6	5,7
	m=3	5,95	6,2	6,5	6,7	6,8	6,9
ε'' = 5	m=1		2,7	3,35	3,75	4,05	4,4
	m=3		3,9	4,55	4,95	5,25	5,6
ε'' = 10	m=1			0,3	0,9	1,5	2,25
	m=3			1,5	2,1	2,7	3,45

Ainsi, l'intérêt de la mise en série de trois diodes de limitation apparaît clairement : pour une absorption diélectrique donnée, la tension dans le circuit oscillant est plus grande, donc le bruit de phase est plus faible.

Ceci implique bien entendu qu'il n'y ait pas compétition avec les autres facteurs pouvant intervenir dans le processus de limitation, redressement par la jonction grille-canal et saturation de gain.

Le phénomène de saturation de gain apparaît lorsque le transistor à effet de champ ne peut plus être assimilé à un générateur de courant, c'est-à-dire lorsque l'impédance de charge de la source N^2R n'est plus négligeable devant l'impédance de sortie R_{DS}.

Deux cas peuvent se présenter :

- Premier cas :

La tension drain-source est toujours supérieure à 2 V. La tension d'alimentation drain étant V_D, la tension source maximale est égale à N $V_\sim$.

Donc : $$V_{DS,min} = V_D - N\ V_\sim$$

Alors, le JFET présente une caractéristique $I_D = f(V_D)$ du type penthode et la résistance de sortie est liée au courant drain par :

$$R_{DS} \cdot I_D^A = B$$

Par exemple :

- pour un 2N 3823 (voisin du 2N 4416), avec I_{DSS} = 10 mA et pour V_{DS} = 15 V :

$$A = 0{,}613 \qquad \text{et} \qquad B = 4345 \qquad (6)$$

Si l'on considère le schéma équivalent de l'oscillateur en régime stationnaire :

$$I_D = i_4 = g(0)\quad 1 - \frac{V_\sim - 0{,}6\ m + V_\sim\ e^{i\omega t}}{V_{GSoff}}\quad (1-N)\ V_\sim\ e^{i\omega t}$$

Le courant drain du JFET comporte une composante harmonique 2, en raison de la caractéristique quadratique du transistor.

est nécessaire d'en tenir compte pour déterminer la valeur maximale de I_D :

$$I_D = X\, e^{i\omega t} + Y\, e^{2i\omega t}$$

avec :

$$X = g(0) \quad 1 - \left[\frac{V_\sim - 0{,}6\ m}{V_{GSoff}}\right] (1-N)\ V_\sim$$

$$Y = -\ g(0)\ (1-N)\ V_\sim^2 / V_{GSoff}$$

Au maximum : $\partial I_D / \partial t = 0$ d'où $e^{i\omega t} = -\ X/2Y$

soit :

$$I_{D,max} = -\ X^2/4Y = g(0) \left[1 - \frac{V_\sim - 0{,}6\ m}{V_{GSoff}}\right]^2 \left(\frac{1-N}{4}\right) V_{GSoff}$$

Lorsque l'absorption diélectrique (ε'') croit :

$$V_\sim \to 0$$

soit :

$$I_{D,max} \to g(0)\ (1 + 0{,}6\ m/V_{GSoff})^2 \quad [1-N/4]\ V_{GSoff}$$

exemple numérique

$g(0) = 6.10^{-3}\ A.V^{-1}$ et $V_{GSoff} = 6$ V, il vient :

$$I_{D,max} \to 15{,}6.10^{-3}\ (1-N)\ (Ampère)$$

Or, $I_{D,max}$ ne peut dépasser I_{DSS}, de l'ordre de 10^{-2} A dans le cas du 2N 4416, ce qui implique que N doit être supérieur à 0,4, condition satisfaite en pratique ($N_{opt} = 0{,}67$).

Dans ces conditions, la résistance de sortie du JFET(R_{DS}) reste toujours supérieure à 80 kΩ: dans les conditions limites d'oscillation, l'impédance de charge de source est :

$$N^2 R_{min} = N^2/[N^2 (1-N) g(0)]$$

soit dans le cas considéré :

$$N^2 R_{min} = 500\ \Omega << R_{DS,min}$$

On peut montrer plus généralement que quel que soient ε" et ε' l'oscillateur à JFET en régime de non saturation drain-source satisfait toujours à la condition :

$$N^2 R << R_{DS}$$

- Deuxième cas :

La tension drain-source peut être inférieure à 2 V : alors la transconductance et la résistance de sortie au JFET s'effondrent très vite, conduisant à
la saturation du gain. Ce phénomène est normalement évité dans l'oscillateur à JFET, mais constitue le facteur de limitation utilisé dans l'oscillateur à MOSFET de la figure 2, et conduit alors à une forte distorsion de la forme d'onde (écrasement de la partie positive de la sinusoïde). Dans le cas de l'oscillateur à MOSFET, on peut remédier à cet inconvénient par l'emploi d'une diode de limitation à l'arséniure de gallium.

1.5 - Chaîne de multiplicateurs et changeurs de fréquence

Le schéma principal en est représenté figure 1.

L'emploi d'une chaîne de multiplicateurs de fréquence de rang élevé pour amplifier les fluctuations de phase d'un oscillateur a été proposé (36; 15; 17), et la contribution

de la chaîne au bruit de phase en sortie est négligeable jusqu'à des rapports de multiplication de 10^3 à 10^4 si les étages multiplicateurs sont bien constants.

Une dérive de phase d'origine thermique est susceptible d'intervenir dans les circuits de puissance (38).

Le temps de montée du système multiplicateur vis-à-vis d'un saut de phase de l'oscillateur est négligeable par rapport au temps de mesure minimum, ce qui apparaît figure 16 : la courbe A représente un créneau de tension TTL appliqué à l'entrée "test" de l'oscillateur de mesure représenté figure 3 : ce créneau est transmis par un transistor 2N 2369 monté en émetteur suiveur et, à travers une ligne à retard à constantes réparties introduisant un retard de 1 µs, à une paire de diodes 1N 4148, faiblement couplée au bobinage de l'oscillateur, et dont la variation de capacité entraîne un saut de fréquence de l'oscillateur de l'ordre de 500 Hz. La fréquence de sortie de la chaîne de multiplicateurs (N = 10368) est représentée sur la courbe C de la figure 16 : le saut de fréquence de l'oscillateur amplifié dans le rapport N, y apparaît retardé d'environ 1 µs par rapport au signal de commande B, et avec un temps de montée limité par le temps de mesure (1,2 µs).

Le domaine d'utilisabilité de la chaîne de multiplicateurs de fréquence décrite (et qui pourra faire l'objet de perfectionnements, étendant son domaine d'utilisabilité) apparaît sur l'analyse spectrale de la figure 15.

- CHOIX DU PROCEDE DE MULTIPLICATION DE FREQUENCE

L'objectif était de réduire au minimum le temps de réponse d système multiplicateur de fréquence, l'emploi d'une boucle à asservissement de phase (PLL) ne constituerait pas le choix le plus simple.

Le système de contrôle automatique de fréquence représenté sur la figure 1, constitué du discriminateur de fréquence de la figure 8, associé au premier oscillateur local, est destiné à corriger les variations lentes (constante de temps de l'ordre de 1 seconde) de la fréquence de l'oscillateur de mesure sous l'effet de la dérive thermique, afin de permettre un fonctionnement automatique du spectromètre en présence d'échantillons présentant un coefficient de température de la permittivité diélectrique élevé (tels que le nitrobenzène et les solutions de micelles inverses). Le premier oscillateur local (générateur L 308 D de FERISOL) modifié par l'adjonction d'une paire de diodes 1N 4148 couplée capacitivement à la sortie de la triode oscillatrice 6C5 permet une plage de contrôle de fréquence de 10 KHz sur la gamme 11-24 MHz.

Il serait possible de réaliser la chaîne de multiplication par la mise en cascade de doubleurs passifs à diodes, mais la perte d'insertion de tels doubleurs (13 dB) nécessiterait l'emploi d'un nombre égal d'étages amplificateurs, ce qui compliquerait le montage. Ainsi, pour obtenir un facteur multiplicateur égal à 8192 (soit 2^{13}) il faudrait 13 doubleurs passifs et 13 amplificateurs.

Il est plus commode d'utiliser des étages multiplicateurs de fréquence en classe C, qui peuvent être utilisés en doubleur, tripleur ou quadrupleur tout en apportant un gain de puissance suffisant pour compenser les pertes d'insertion : ainsi, le montage réalisé permet l'obtention d'un facteur de multiplication de 10 368 avec 12 étages multiplicateurs en classe C et 3 étages amplificateurs. Le principe de fonctionnement d'un étage multiplicate en classe C est classique (5, 36, 37).

Trois facteurs doivent être contrôlés pour éviter de dégrader le bruit de phase de l'oscillateur au niveau de la chaîne de multiplicateurs-mélangeurs :

1 - Assurer en tête de chaîne un échantillonnage aussi prolongé que possible de la phase de l'oscillateur de mesure. Ainsi :

a) le premier mélangeur est du type actif (figure 4), réalisé au moyen d'un MOSFET à deux portes. En raison de sa structure assymétrique, un tel circuit n'apporte aucune séparation entre l'entrée d'oscillateur locale et la sortie, ce qui peut être gênant lorsque la fréquence d'oscillateur local est égal au triple de la première fréquence intermédiaire, c'est-à-dire lorsque :

$$F_2 - F_1 = FI_1 \quad \text{et} \quad F_2 = 3\ FI_1 \quad \text{soit} \quad F_1 = 2\ FI_1 = 9{,}2\ \text{MHz}.$$

car il se produit alors un phénomène de battement empêchant le fonctionnement de la chaîne de multiplicateurs.

Ce phénomène pourrait être évité par le choix d'une première fréquence intermédiaire plus élevée ou en utilisant un premier mélangeur équilibré afin d'assurer l'isolement de la sortie vis-à-vis des entrées.

Un tel mélangeur équilibré devra toutefois obligatoirement être du type actif, ce qui est difficile à réaliser.

Avec un mélangeur passif MD 108 associé à un JFET en grille commune (figure 17), selon le montage adopté habituellement en réception radio, le bruit de phase de l'oscillateur se trouve très dégradé du fait d'un échantillonnage insuffisant de sa phase (ce phénomène a déjà été signalé : I.B.35, mais non interprété physiquement).

b) le premier multiplicateur de fréquence est symétrique (tripleur push-pull avec MD 2219 A, figure 4) afin d'échantillonner le signal FI_1 deux fois par cycle.

2 - éviter toute tendance à l'oscillation des étages multiplicateurs par un choix correct du type de transistor utilisé et de son mode de fonctionnement (ainsi, les derniers étages multiplicateurs - figure 7 - fonctionnement ne base commune pour réduire le couplage entrée-sortie). Il peut être parfois utile d'introduire une résistance de faible valeur (quelques ohms) et non inductive en série avec la base du transistor suivant.

Le bruit de phase du second oscillateur local (figure 5) est aussi réduit par l'emploi d'un transistor JFET de puissance type CP 643 (le quartz n'est alors que faiblement amorti par l'impédance d'entrée du JFET monté en grille commune (de l'ordre de 50 ohms).

3 - éviter la conversion bruit d'amplitude-bruit de phase par modulation de l'angle d'ouverture des multiplicateurs.

Ce problème est le plus difficile à résoudre, et rend impossible l'étude de certaines solutions d'absorption diélectrique élevée.

- RELATION ENTRE LE COURANT HARMONIQUE D'ORDRE N et L'ANGLE D'OUVERTURE : 2θ

$$I_c = I_{c\ moy.} + I_1 \cos \omega t + I_2 \cos 2\omega t + \ldots I_n \cos n\omega t$$

$$I_n = I_o/n\pi\ (1-\cos\theta)\ (\sin(n-1)\theta/(n-1) - \sin(n+1)\theta/(n+1))$$

(d'après réf. 37)

1.6 - CHAÎNE DE TRAITEMENT DIGITAL

1.6.1 - Compteur

Le compteur, représenté figure 9, fonctionne jusqu'à 300 MHz avec une dynamique de comptage de 8 bits (1 à 255).

Il comporte une porte d'entrée protégée par deux diodes schottky BA 280 (double porte NOR MECL III, tupe MC 1660 L), une première section 4 bits ECL constituée de quatre bascules D type MC 1670 L (il serait aussi possible d'utiliser un compteur 4 bits tel que le MC 1654 L, qui n'était toutefois pas encore disponible lors de la construction de ce compteur) associées à 4 transistors PNP type 2N 2906 assurant la conversion ECL/TTL pour attaquer le registre tampon 74 LS 75.

Il n'est pas possible d'utiliser un convertisseur de niveau tel que le 10125 du fait de l'emploi d'une seule tension d'alimentation.

Un cinquième transistor d'interface, type 2N 2906, permet l'attaque de la seconde section 4 bits, constituée par un compteur asynchrone TTL type 74 LS 93 attaquant un second registre tampon 74 LS 75.

Le temps de comptage, égal à six fois la période d'horloge H_1, est déterminé par un compteur décimal asynchrone 74 LS 90 associé à un décodeur 74 KS 42 et à une bascule RS formée de deux portes NAND.

Un double monostable 74221 fourni, en fin du créneau de comptage, l'impulsion de chargement des registres tampons puis l'impulsion de remise à zéro des compteurs, utilisée également comme horloge du compteur d'adresse mémoire.

1.6.2 - Mémoire

La mémoire a été réalisée au moyen de 4 RAMS MOS de 256 x 4 bits (2101 F). Il serait désormais possible d'utiliser des mémoires de plus haute densité (jusqu'à 256 K bit par boîtier ; valeur atteinte en 1982). Le schéma en est représenté figure 10 : le compteur d'adresse est constitué de deux compteurs synchrones 4 bits type 74 LS 193 et d'une double bascule JK 7473.

En mode d'écriture, la ligne R/W est au niveau haut. Les données présentes sur le bus compteur sont appliquées à l'entrée des mémoires et simultanément aiguillées vers le convertisseur D/A (nommé également DAC) commandant l'enregistreur (figure 11) par un multiplexeur (2 x 74 LS 257) ce qui permet éventuellement un enregistrement en temps réel. Les données sont stockées à la cadence de l'horloge mémoire fournie par le compteur, le départ d'un cycle d'écriture étant déclenché par l'impulsion "TIR", identique à l'impulsion "TIR LASER" en mode écriture (de sorte que l'enregistrement commence au moins 270 µs avant le déclenchement du laser).

En mode lecture, le compteur d'adresse reçoit un signal d'horloge H_2 (10 Hz), ce qui permet la transiption du signal enregistré en mode écriture en 51,2 secondes (512 x 0,1 s).

La ligne R/W étant à zéro et le compteur d'adresse ayant été remis automatiquement à zéro à la fin du cycle écriture, le cycle lecture démarre sur une impulsion "TIR" fournie par le circuit de synchronisation (figure 14), les données en sortie des mémoires étant stockées dans un registre tampon (2 x 74 LS 75) avant d'être aiguillées vers le DAC par le multiplexeur.

1.6.3 - Convertisseur digital/analogique

Il est représenté figure 11 : il comporte un DAC 8 bits à sortie courant (MC 1408 L8) alimenté en +5 et -15 V, suivi d'un buffer I/V.

1.6.4 - Horloges

L'horloge, représentée figure 12, comporte un oscillateur à quartz 10 MHz à JFET (2N 4416), suivi d'un transistor d'interface (2N 2369) qui attaque une chaîne de compteurs décimaux TTL (74 LS 90) et CMOS (4518). Un multiplexeur (74 LS 151) associé à une roue codeuse X permet de sélectionner un signal de période 10^{X-1} µs, lequel est appliqué à un décompteur synchrone prépositionnable (2 x 74 LS 668), associé à deux roues codeuses Y et suivi d'un double driver de ligne 50 ohms TTL (74 S 140) : on obtient en sortie l'horloge H_1 de période $T_1 = (Y+1)\ 10^{X-1}$ µs.

L'horloge de lecture mémoire H_2 est dérivée de la chaîne de compteurs (T_2 = 10 ms ou autre valeur optionnelle).

Un dernier signal de période 1, 10 ou 100 s est appliqué à un seconde décompteur synchrone prépositionnable associé aux roues codeuses Z, et fourni l'horloge H_3, de période : $T_3 = (Z+1)\ 10^{K}$ s.

Cette dernière horloge détermine la cadence des tirs laser. Elle est habituellement réglée sur 70 s (K = 1 ; Z = 6), compte tenu du temps de lecture minimum de 51,2 s et de la cadence maximum permise de un coup par minute pour le laser LA 632.

1.6.5 - Compteur de tirs laser

Ce compteur, représenté figure 13, emploie un compteur/décompteur prépositionnable à 4 digits, permettant la commande d'un afficheur multiplexé (4 x FND 500), du type ICM 7217 (INTERSIL) (I.B. 50). Il permet d'arrêter les mesures après l'exécution automatique d'un cycle de M tirs laser, M étant compris entre 1 et 9999.

1.6.6 - Circuit de synchronisation

Représenté figure 14, il assure le séquencement des opérations d'écriture mémoire, tir laser, remise à zéro de la bascule RS contrôlant le compteur d'adresse mémoire, départ du moteur d'enregistreur (par l'intermédiaire d'un optocoupleur et d'un thyristor), mise de la mémoire en position lecture et départ du compteur d'adresse à la fréquence de lecture, puis remise à zéro de la bascule RS en fin de cycle lecture.

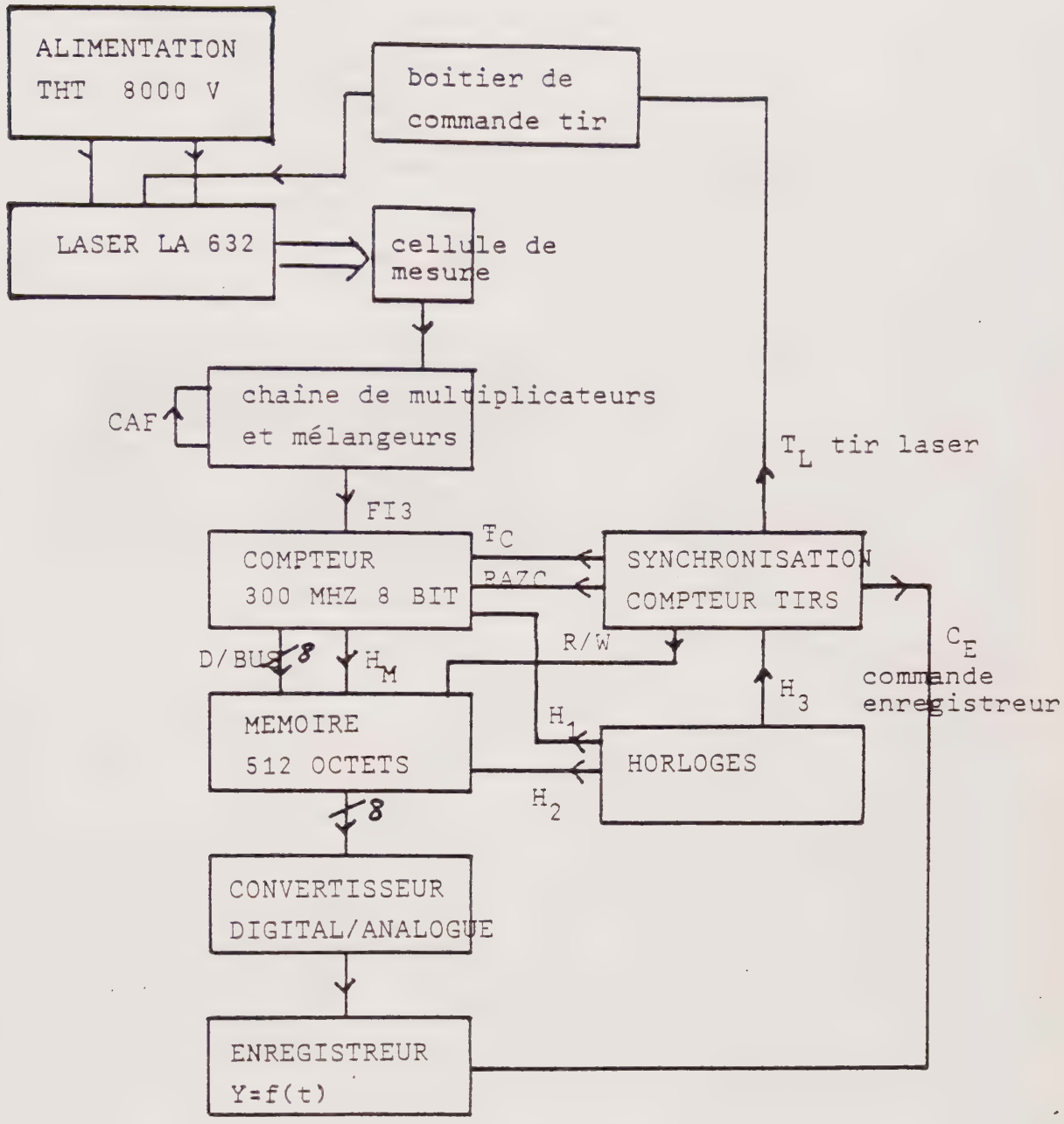


Figure A - Schéma général du spectromètre photodiélectrique.

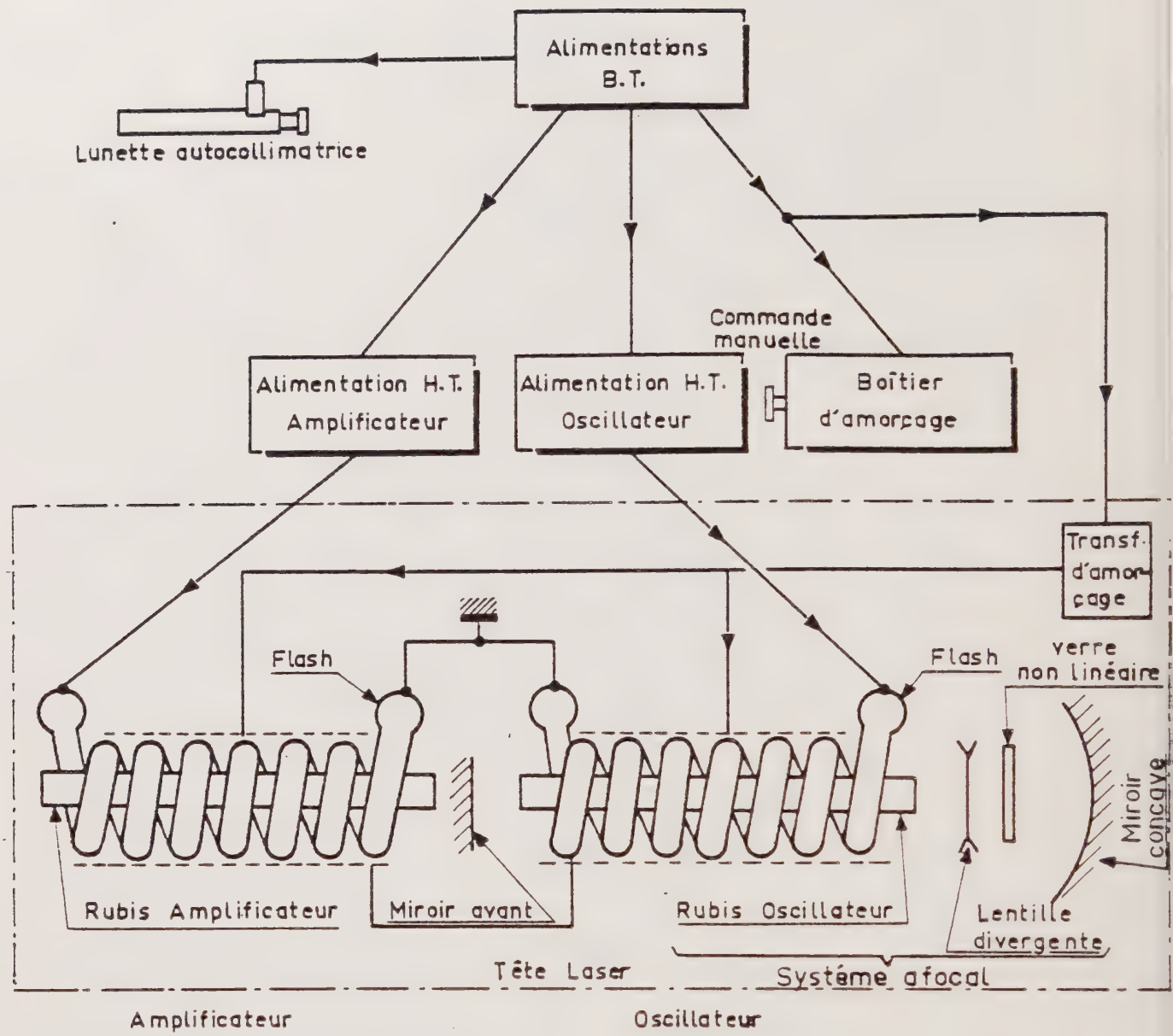


Figure A.1 - Laser à rubis 4 j LA 632 ESF.

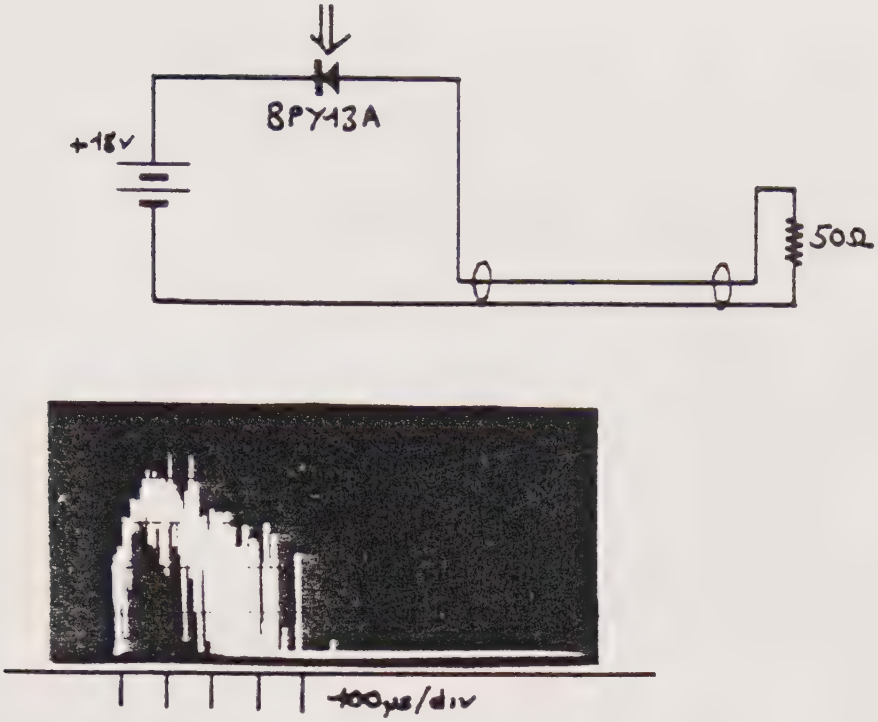


Figure A.2 - Dispositif d'observation du train d'impulsions laser.

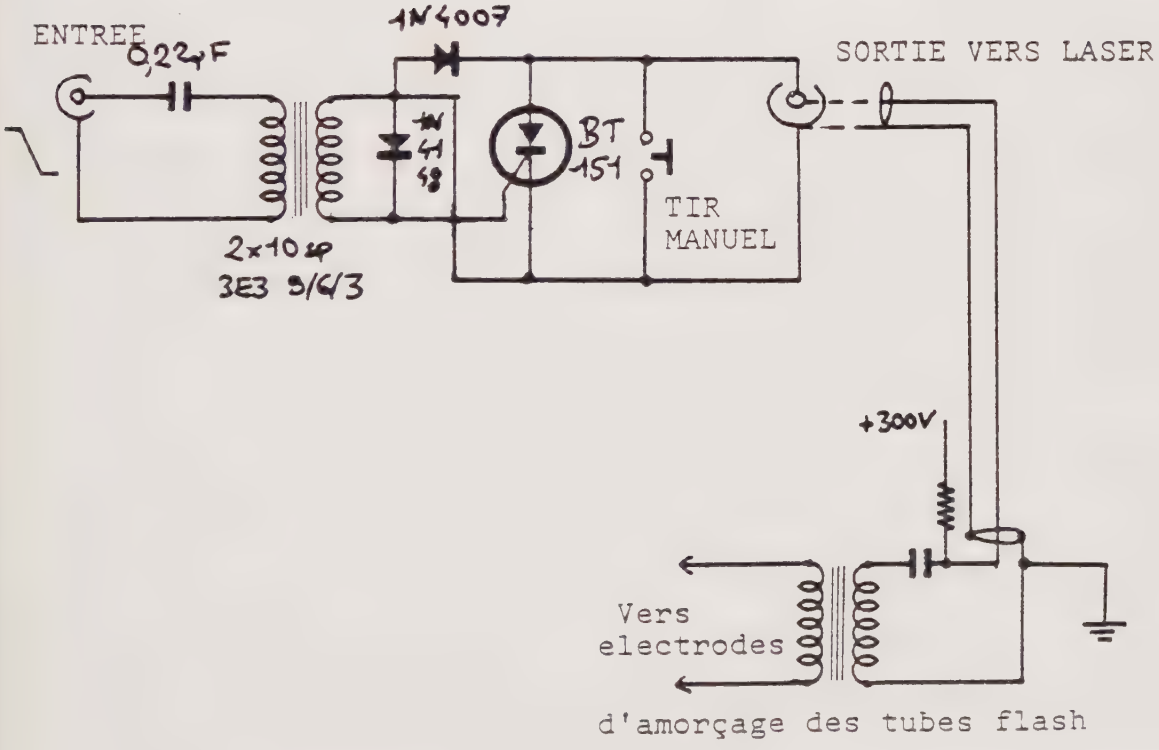


Figure A.3 - Dispositif de déclenchement du laser.

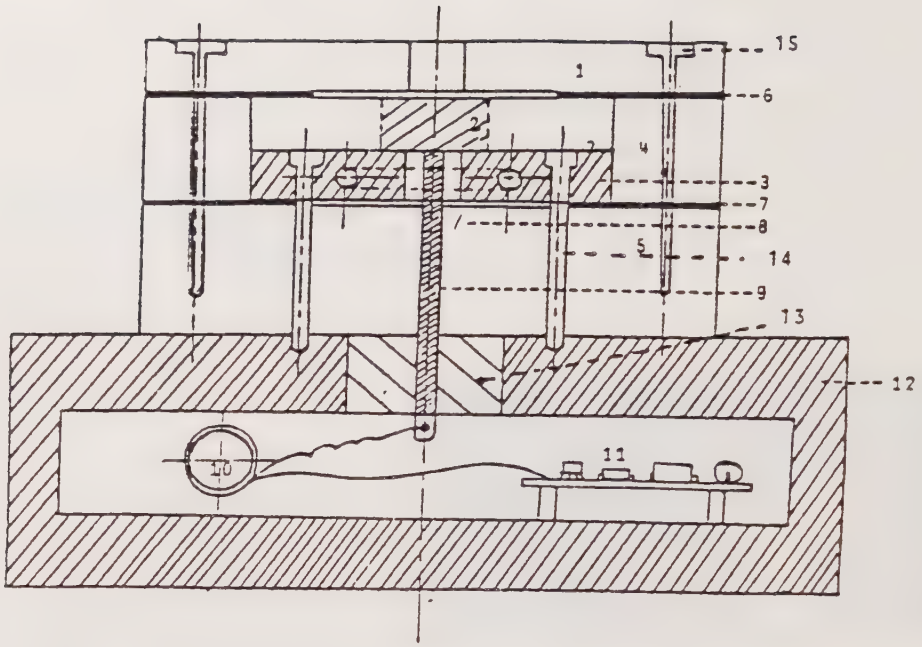


Figure A.4 - Cellule de mesure photodiélectrique.

1 : Plaque d'entrée plexiglas) avec trou de 10 mm pour le passage du faisceau laser.

2 : Fenêtre d'entrée, disque de quartz ou de silice au centre d'un rectangle de plexiglas.

3 : Electrode externe, percée d'un canal pour le passage d'un fluide thermostatique et reliée au corps 12 par 4 vis de laiton.

4 et 5 : Pièces support en plexiglas, assurant l'isolation thermique.

6 et 7 : Joints d'élastomère.

8 : Joint de téflon.

9 : Electrode centrale (cylindre d'acier inox ou vis de laiton).

10 : Bobine oscillatrice, sur mandrin d'alumine.

11 : Electronique.

12 : Corps de cellule, en duralumin de 10 mm.

13 : Pièce d'isolement en téflon.

14(1) à 14(4) : 4 vis de laiton Ø 4 mm.

15(1) à 15(4) : 4 vis de laiton Ø 4 mm, assemblant les parties 1, 4, 5 avec les joints d'élastomère 6 et 7.

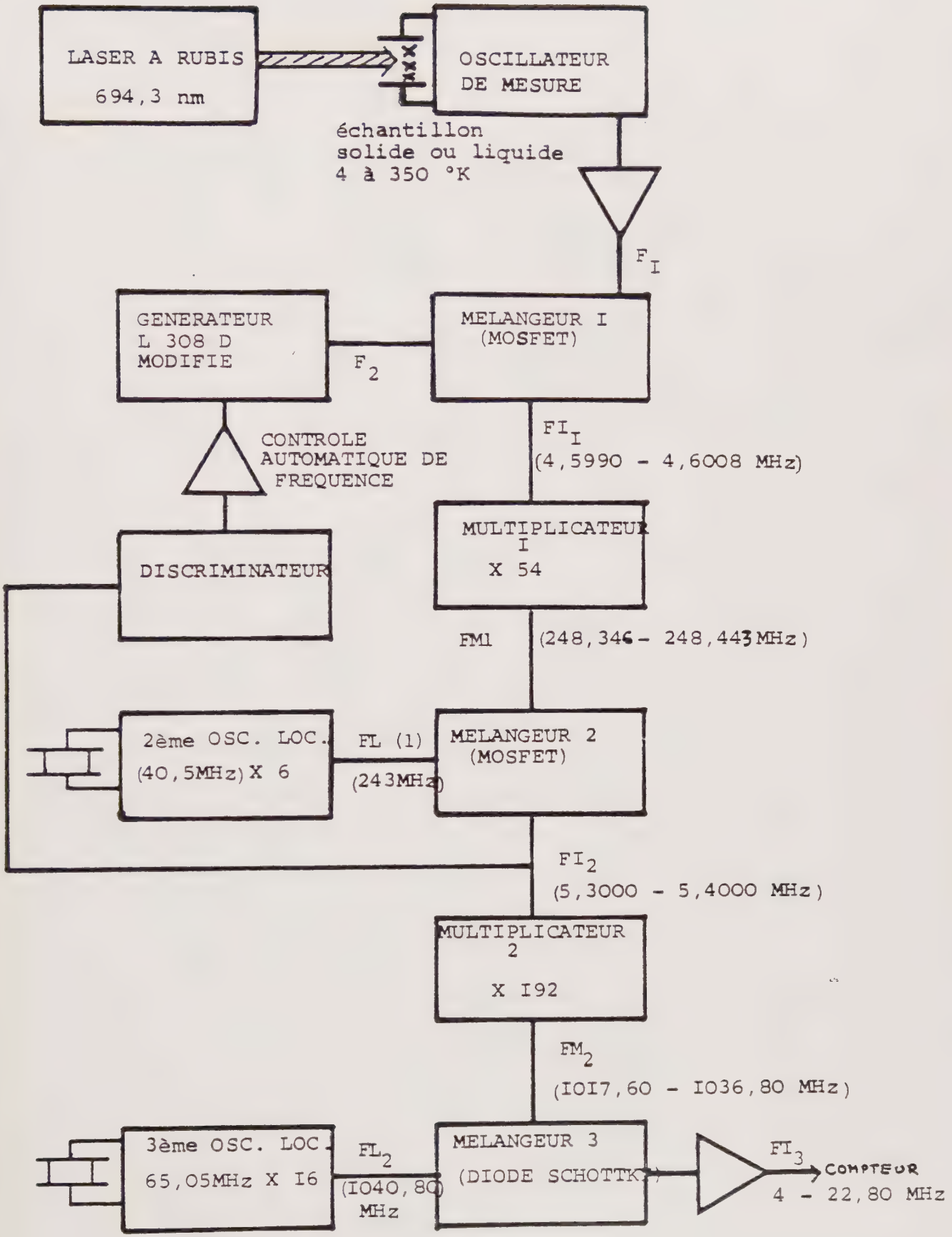


Figure 1 - Spectromètre photodiélectrique : Section haute fréquence.
(les valeurs entre parenthèses représentent un exemple numérique)

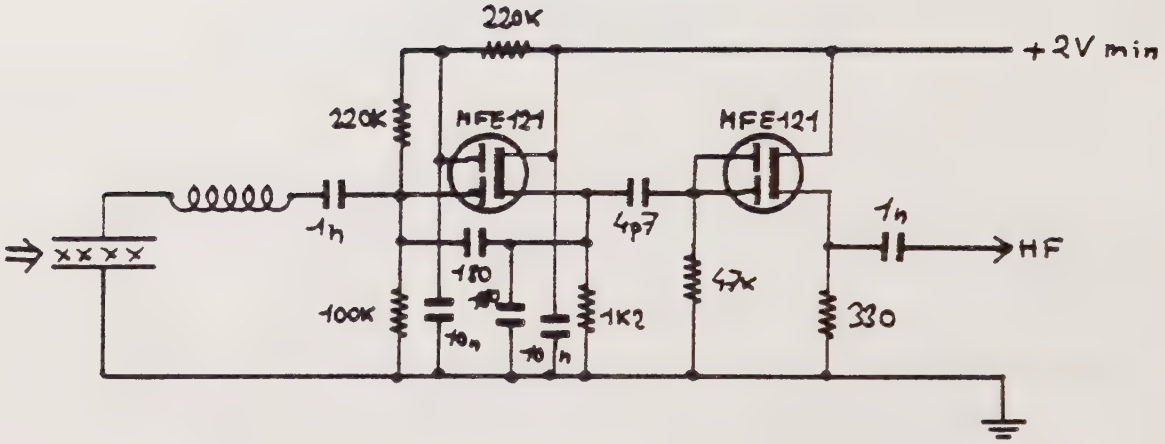


Figure 2 - Oscillateur de mesure à MOSFET utilisable à 4°K.

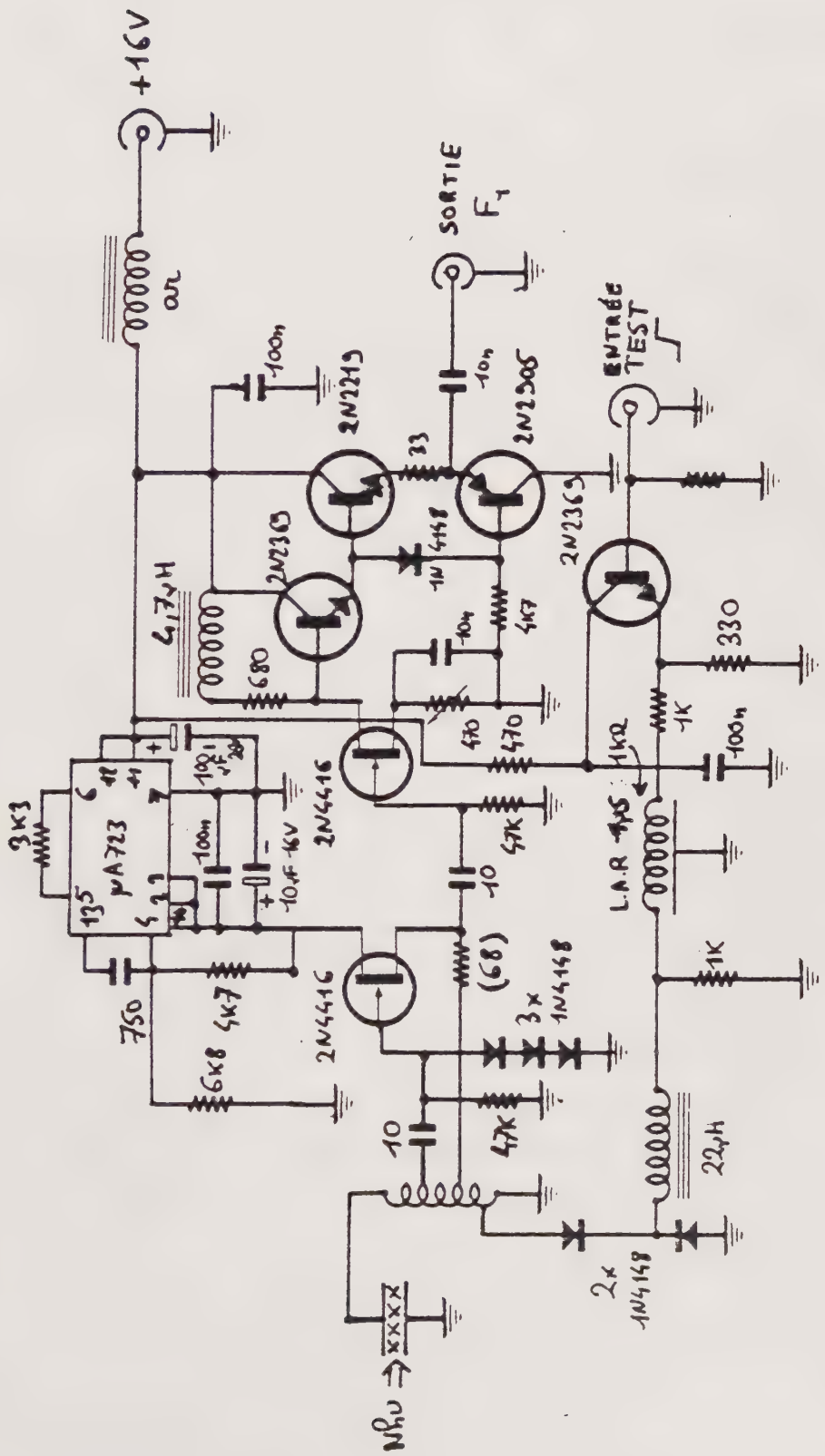


Figure 3 - Oscillateur de mesure à JFET, faible bruit de phase.

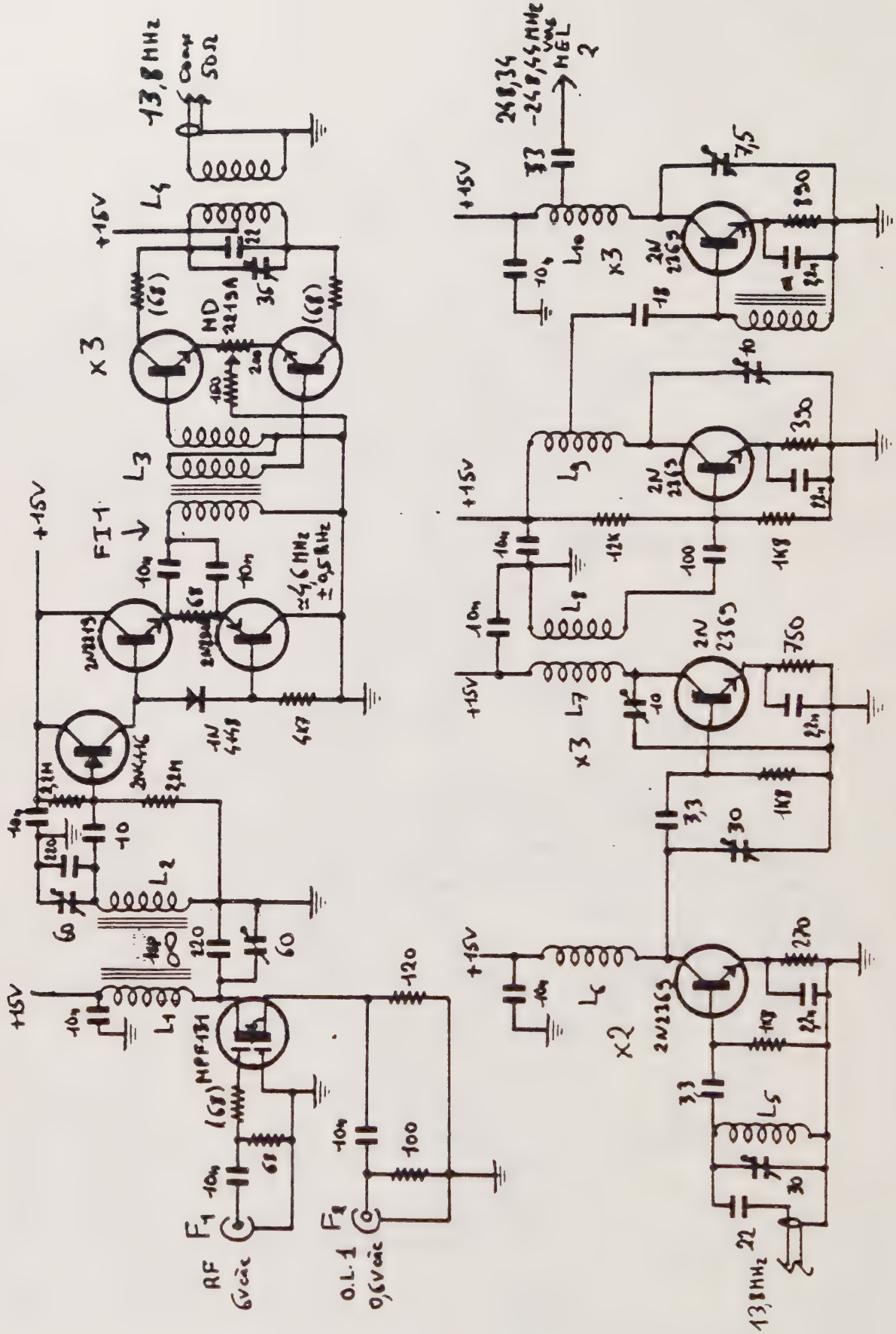


Figure 4 - Mélangeur 1 + Multiplicateur 1.

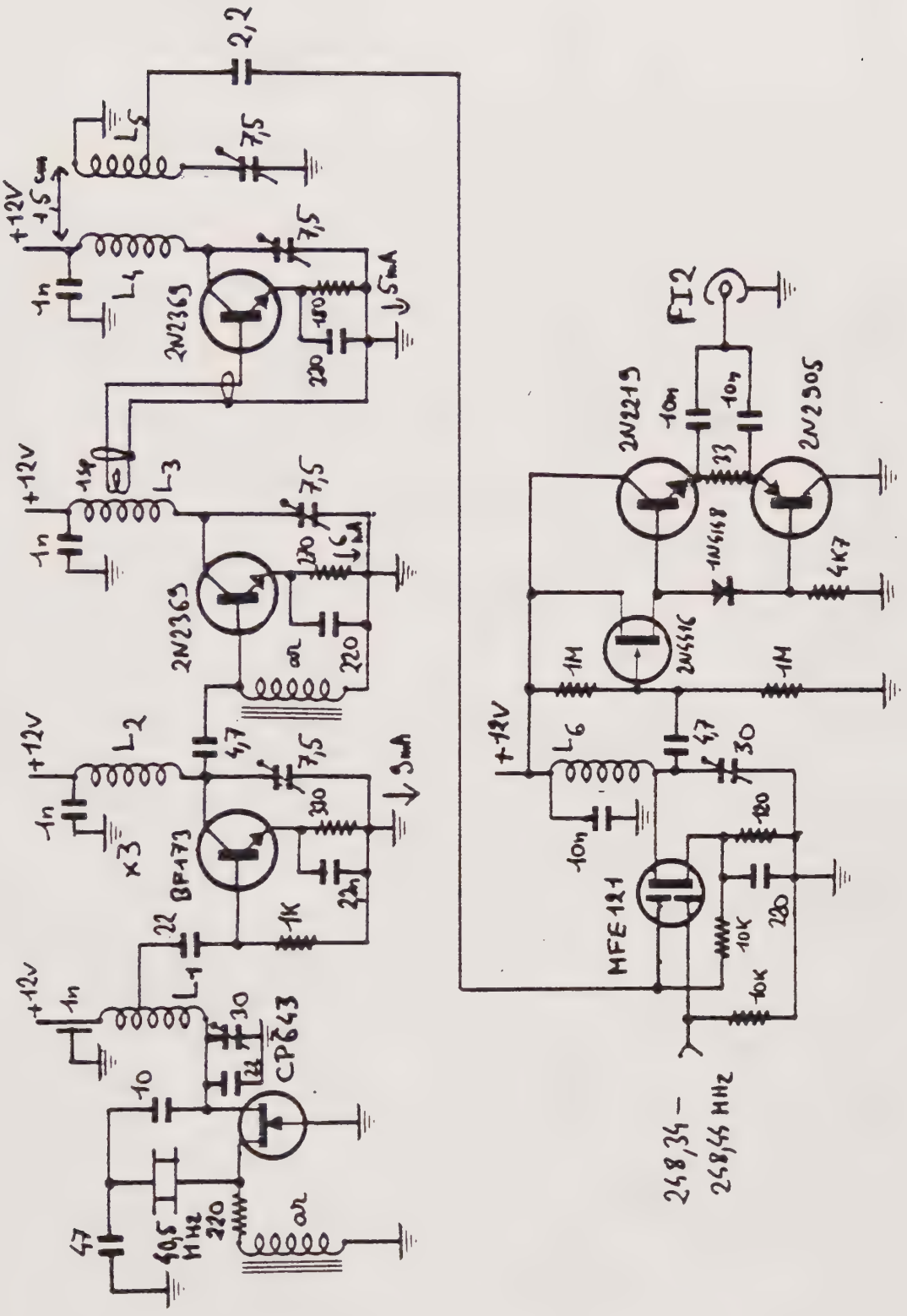


Figure 5 - Générateur 243 MHz + Mélangeur 2.

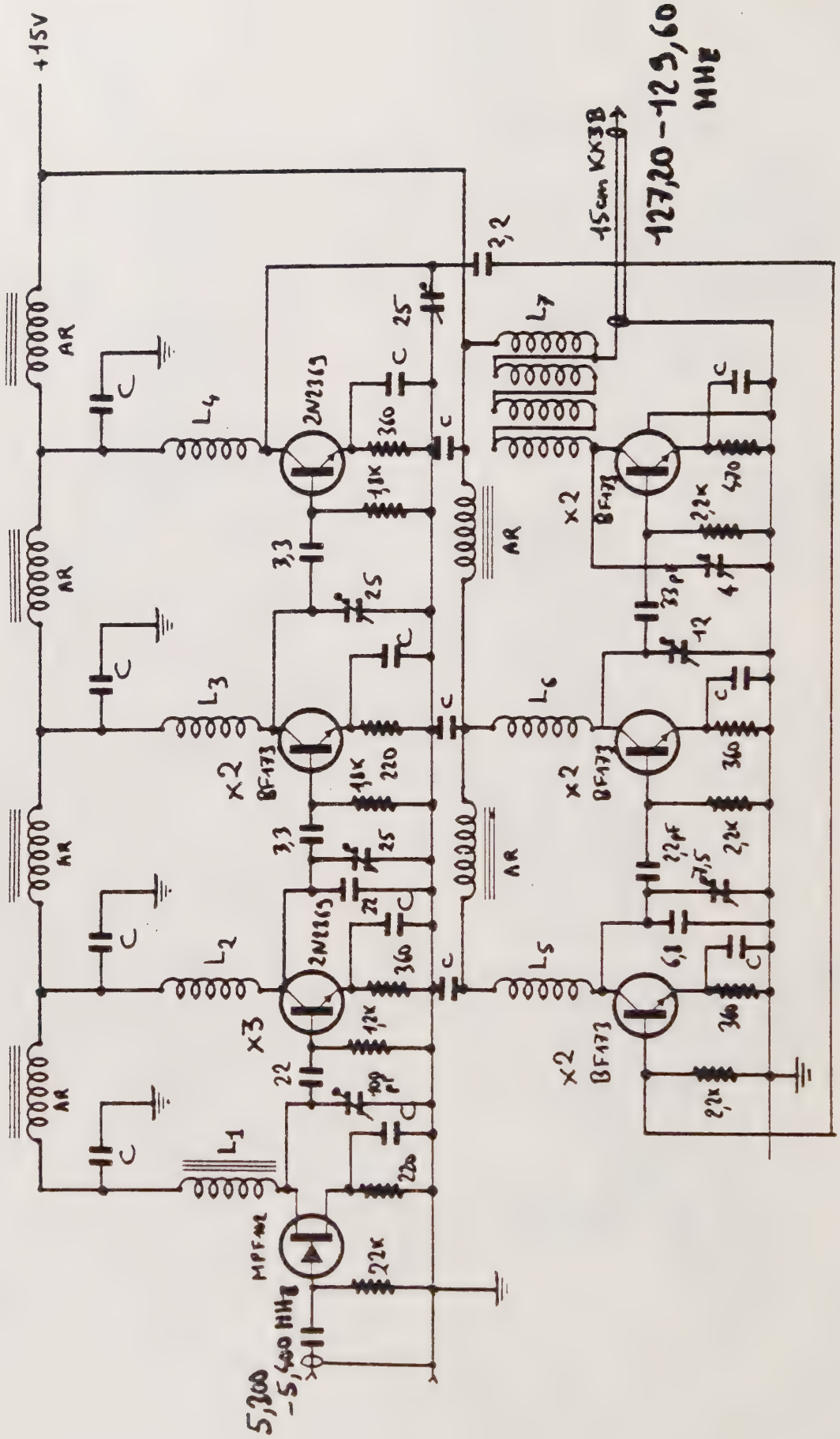


Figure 6 - Multiplicateur 2.

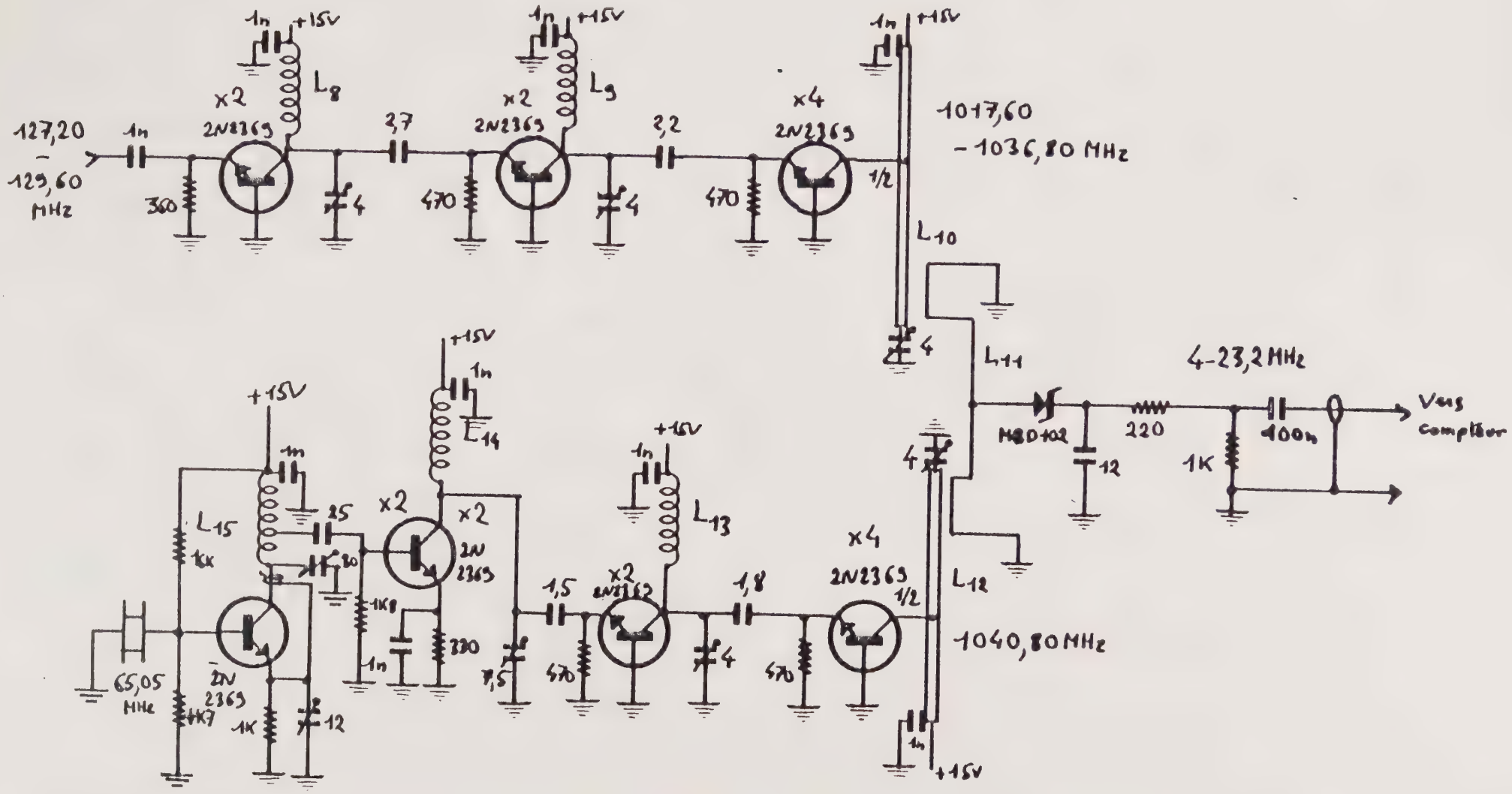


Figure 7 - Générateur 1040,80 MHz + Mélangeur 3.

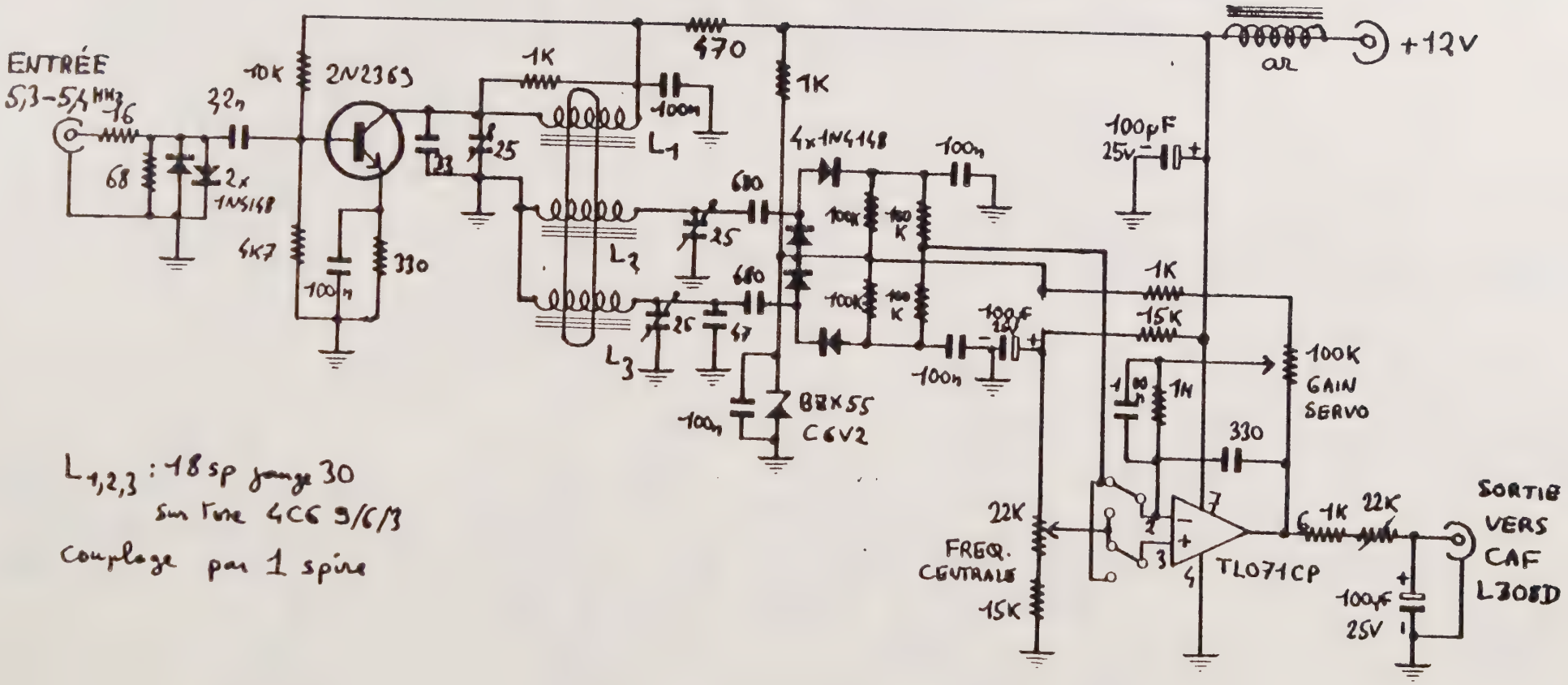


Figure 8 - Contrôle automatique de fréquence : Discriminateur 5,3-5,4 MHz.

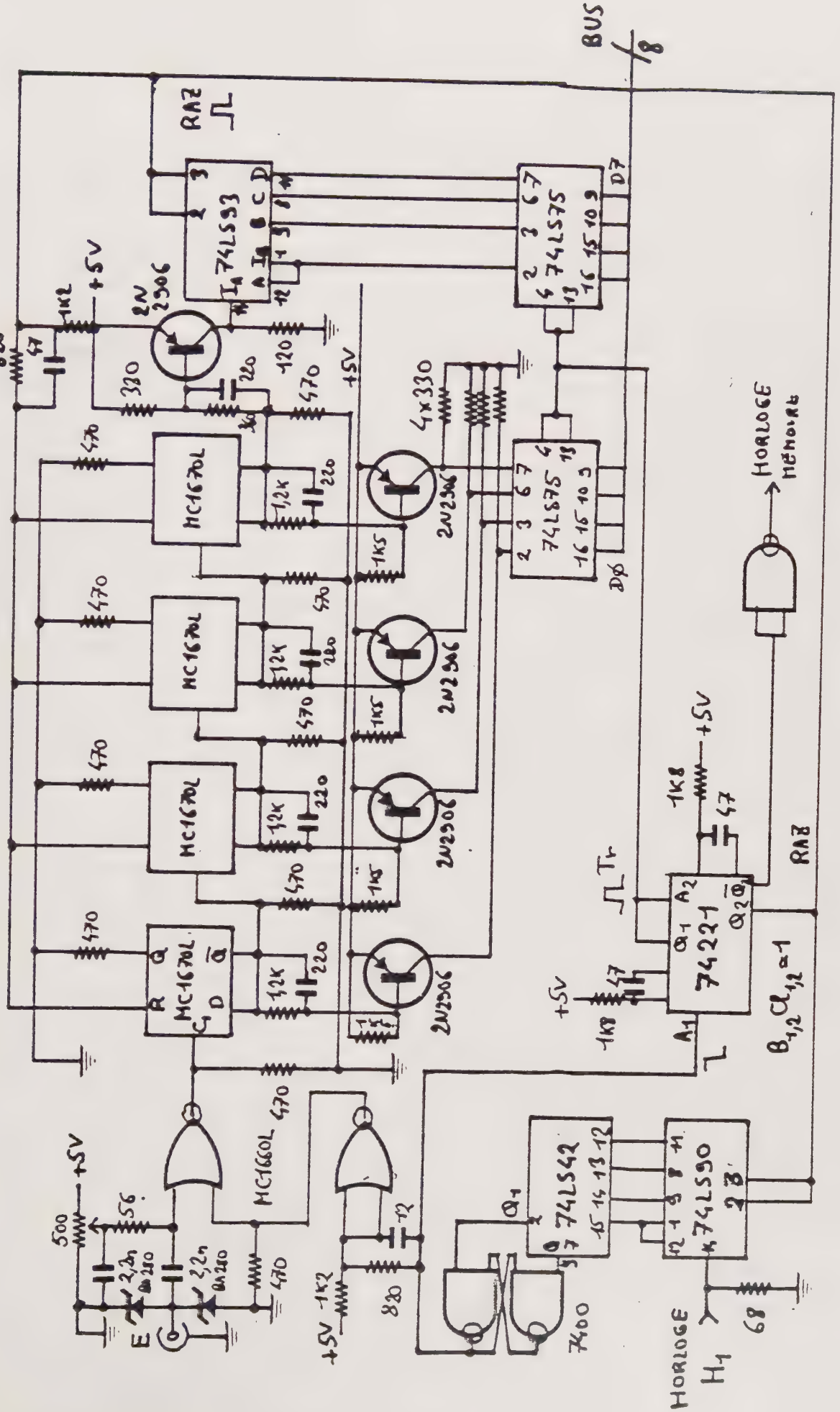


Figure 9 - Compteur 300 MHz 8 bits ECL/TTL.

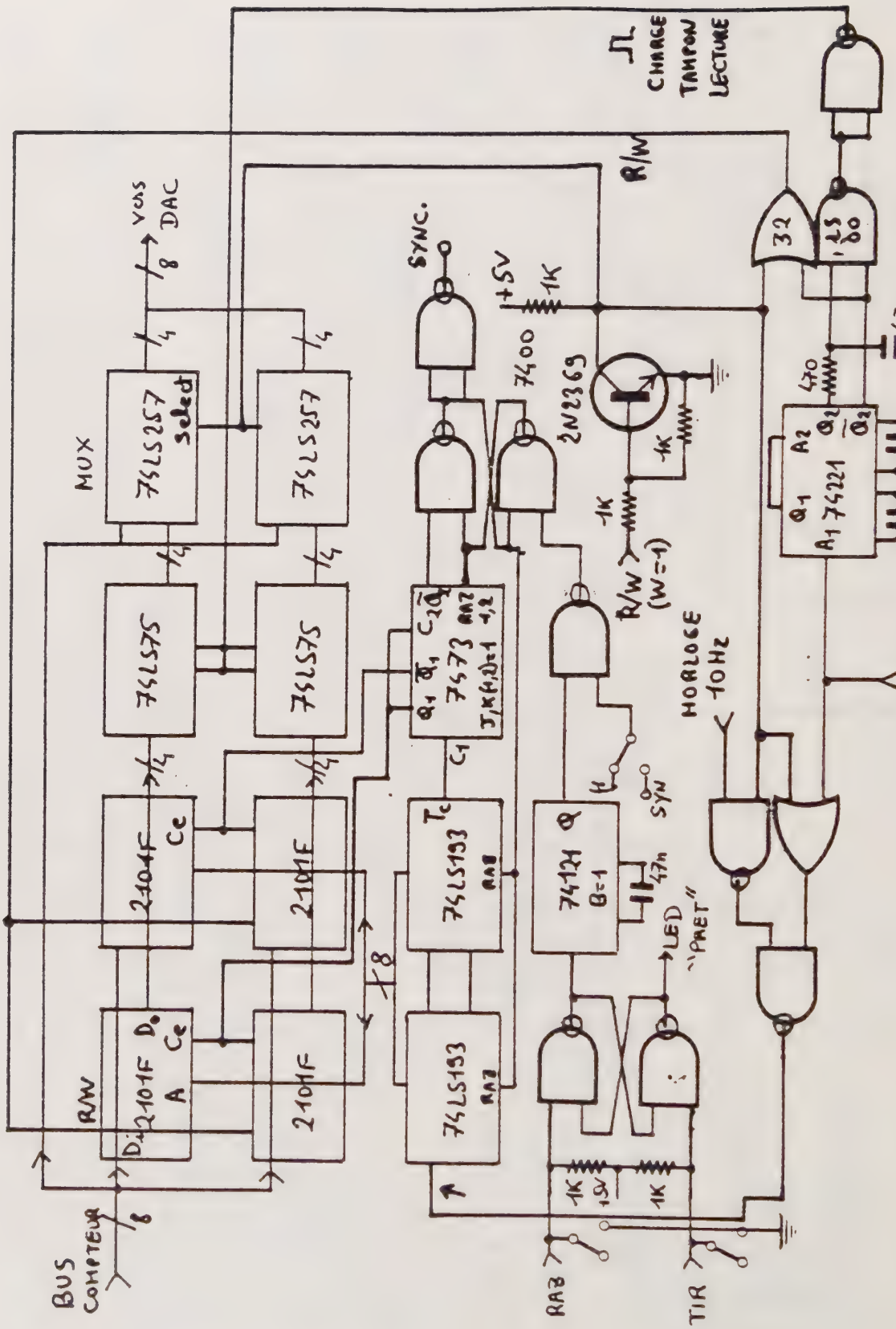
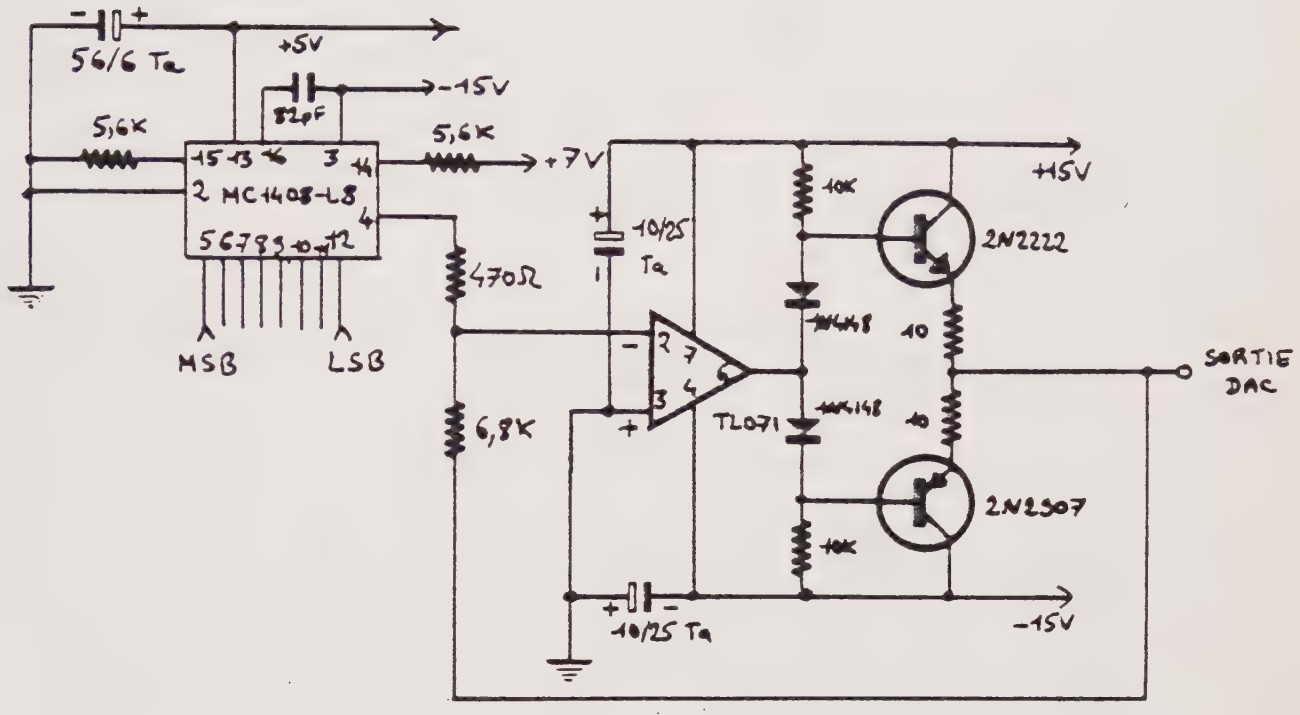


Figure 10 - Mémoire 512 octets cycle 1 µs.



CONVERTISSEUR ANALOGIQUE NUMERIQUE

Figure 11

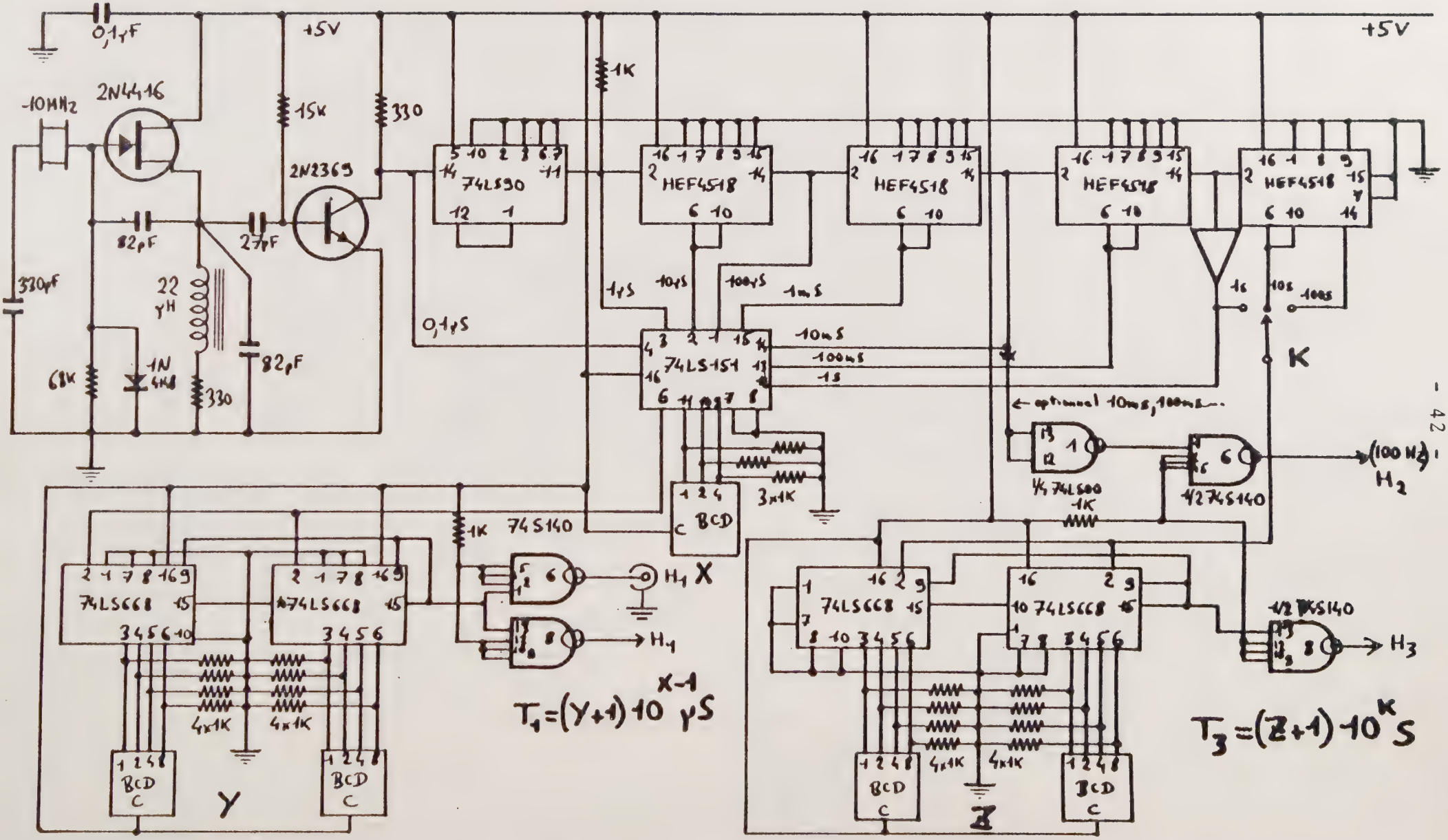


Figure 12 - Horloges.

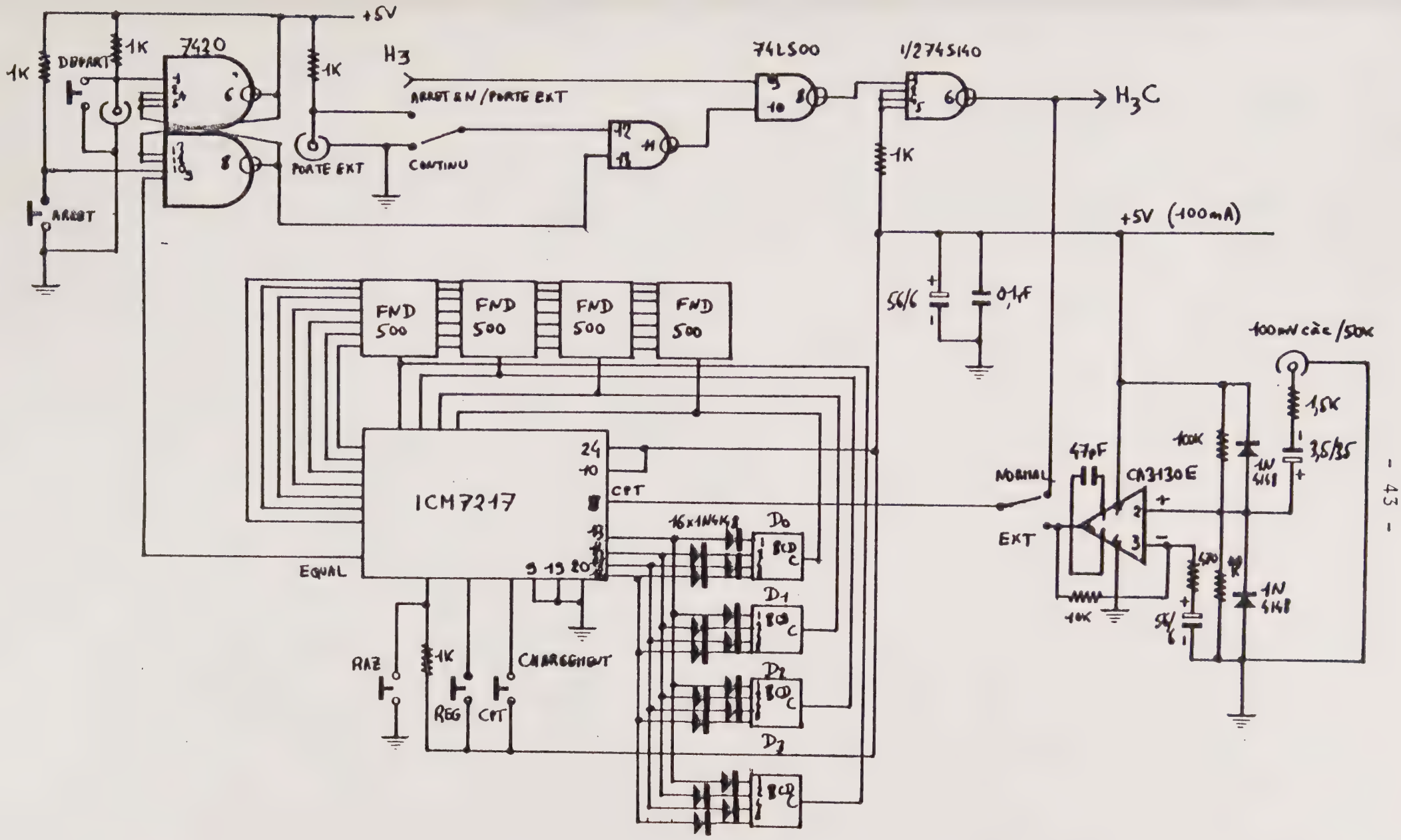


Figure 13 - Compteurs TIRS laser.

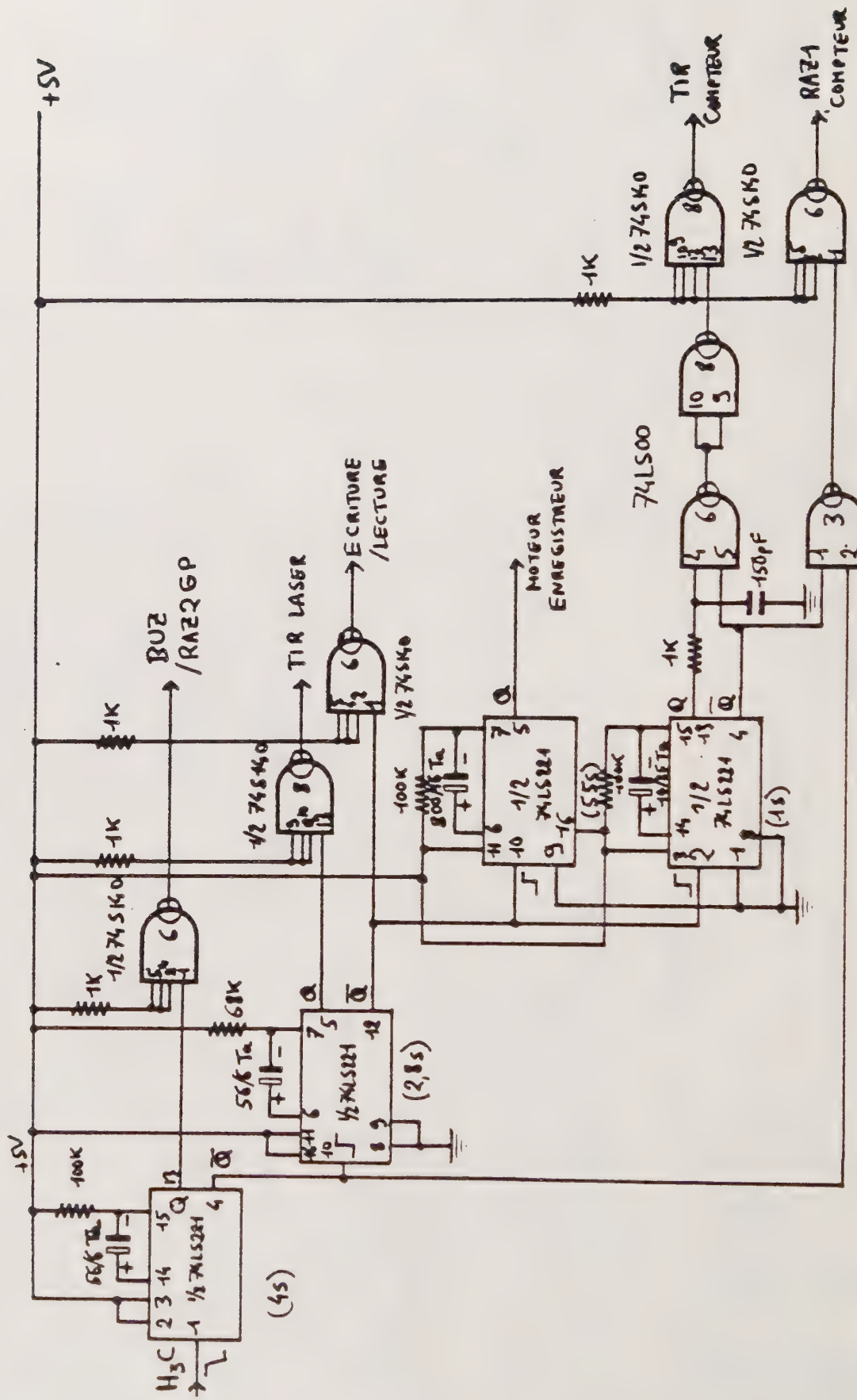
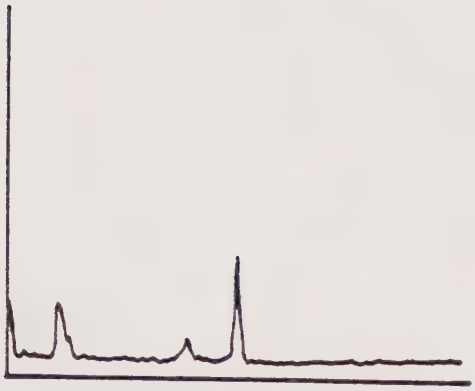
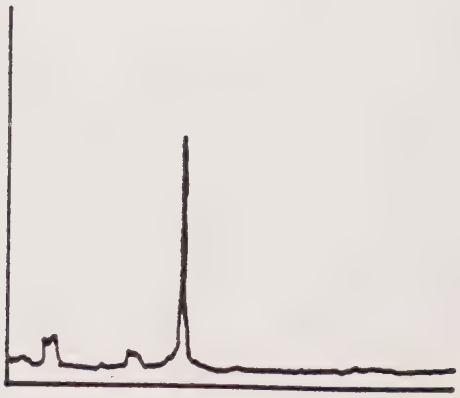


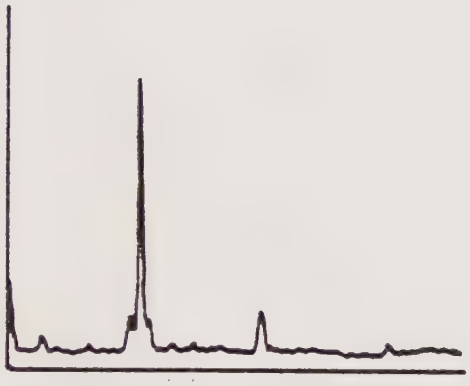
Figure 14 - Synchronisation.



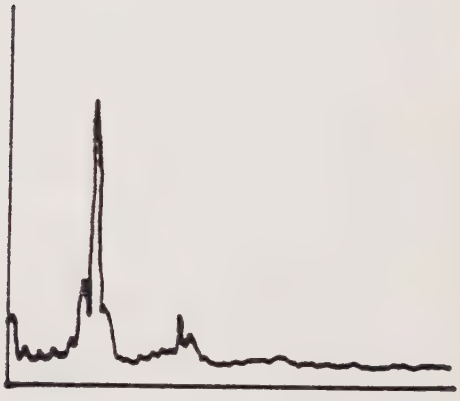
Freq.entrée:13,8011 MHz
Freq.sortie: 25 MHz



Freq.entrée:13,7996 MHz
Freq.sortie: 20 MHz



Freq.entrée: 13,7980 MHz
Freq.sortie; 15 MHz



Freq.entrée: 13,7968 MHz
Freq.sortie: 10 MHz

Figure 15 - Analyse spectrale du signal en sortie de la chaîne de multiplicateurs de fréquence.

Source : générateur ADRET 13,8011 à 13,7968 MHz.
Rapport de multiplication : 3456 (sans le premier tripleur).
Fréquence de sortie : 25 à 10 MHz.
Analyseur de spectre utilisé : HEWLETT PACKARD type 141 T ;
Echelle verticale linéaire ; échelle horizontale 5 MHz/DIV.

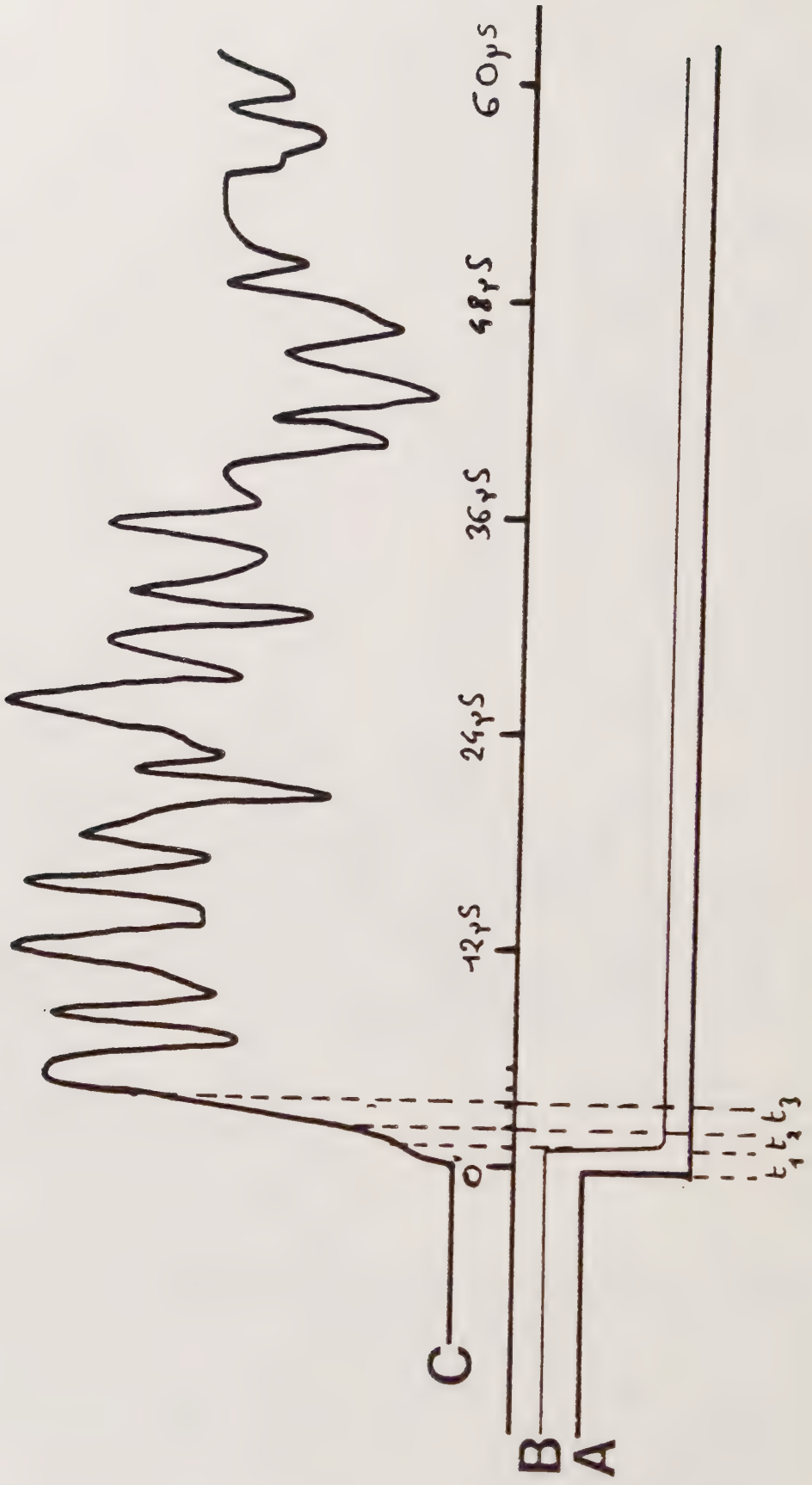


Figure 16

BIBLIOGRAPHIE

1 - TECHNIQUES HAUTE FRÉQUENCE

1.1 - Caractérisation des transistors en haute fréquence

1 - ROY HEJHALL
RF small signal design using two-part parameters.
Motorola RF Transistors Manual, pp. 16-126 à 16-144.

2 - H.F. COOKE
Microwave transistors : theory and design.
Proc. of the IEEE, vol. 59, n° 8, Aug. 1971, pp. 1163-1181.

3 - E.O. JOHNSON
Physical limitations on frequency and power parameters of transistors.
RCA Review, June 1965, pp. 163-177.

4 - J.A. ARCHER
Design and performance of small signal microwave transistors.
Solid State Electronics, vol. 15, 1972, pp. 249-258.

5 - O. PITZALIS, R.A. GILSON
Broad Band Microwave Class C Transistors Amplifiers.
IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, vol. MTT21, n° 11, Nov. 1973, pp. 660-668.

6 - Transition à effet de charge, Manuel d'Application Sescosem 1975

7 - S-parameter design.
Hewlett-Packard, n° 154.

1.2 - Techniques générales radiofréquence

8 - U.L. ROHDE
Eight ways to better radio recever design.
Electronics, February 20, 1975, pp. 85-91.

9 - H. OLSON
FM detectors.
Ham Radio, June 1976, pp. 22-29.

10 - T. DANELIUK
FM demodulator using the PLL.
Ham Radio, Sept. 1978, pp. 74-75.

11 - U.L. ROHDE
Recent development in circuits and techniques for high frequency communications receivers.
Ham Radio, April 1980, pp. 20-25.

12 - U.L. ROHDE
Communications receivers for the year 2000.
Ham Radio, Nov. 1981, pp. 12-29 et Dec. 1981, pp. 36-44.

1.3 - Théorie des oscillateurs

13 - M.J.E. GOLAY
Monochromaticity and noise in a regenerative electrical oscillator.
Proc. IRE, 48, 1960, pp. 1473-1477.

14 - J.A. MULLEN
Background noise in nonlinear oscillators.
Proc. IRE, Aug. 1980, pp. 1467-1473.

15 - W.A. EDSON
Noise in oscillators.
Proc. of the IRE, Aug. 1960, pp. 1454-1466.

16 - R. ESPOSITO, J.A. MULLEN
Noise in oscillators with general tank circuits.
IRE Conf. Rec., 1961, pt. 4, pp. 202-208.

17 - L.R. MALLING
Phase stable oscillators for space communications.
Proc. of the IRE, 1962, 50, pp. 1656-1664.

18 - P. GRIVET
Nonlinear effects of noise in electronic clocks.
Proc. of the IEEE, 1963, 51, pp. 1606-1614.

1.4 - Oscillateurs appliqués aux mesures physiques

19 - W.R. WAMPLER, S. MATULA, B. LENGELER, G. DURCANSKY
Tunable low temperature NMR oscillator for magnetic field measurement.
Rev. Sci. Instr., vol. 46, n° 1, Jan. 1975, pp. 58-61.

20 - C.T. VAN DEGRIFT
Tunnel diode oscillator for 0.001 ppm measurements at low temperatures.
Rev. Sci. Instr., vol. 46, n° 5, May 1975, pp. 599-607.

21 - I. MAARTENSE
A phase locked RF magnetometer.
Rev. Sci. Instr., vol. 41, n° 5, May 1970, pp. 657-660.

22 - A. BOSCHI, C. BUCCI, C. VIGNALI
Susceptibility measurement at high frequencies.
Rev. Sci. Instr., Vol. 44, n° 7, July 1973, pp. 899-901.

23 - N. MIYAMOTO, J.I. NISHIZAWA
Contactless measurement of resisty of slices of semi-conductor materials, Vol. 38, n° 3, March 1967, pp. 360-367.

24 - G.L. MILLER, D.A.H. ROBINSON, J.D. WILEY
Contactless measurement of semiconductor conductivity by radiofrequency free carrier power absorption.
Rev. Sci. Instr., Vol. 47, n° 7, July 1976, pp. 799-805.

25 - J. ASLAM, W. WEYHMANN
A tunnel diode NMR spectrometer.
Rev. Sci. Instr., vol. 44, n° 1, Jan. 1973, pp. 71-72.

26 - F.N.H. ROBINSON, M.A.D. PHIL
Nuclear resonance absorption circuit.
Journal Sci. Instr., Vol. 36, Dec. 1959, pp. 481-487.

27 - P. DESCHAMP, J. VAISSIERE, N.S. SULLIVAN
Integrated circuit Robinson oscillator for NMR detection.
Rev. Sci. Instr., Vol. 48, n° 6, June 1977, pp. 664-668.

28 - J.R. ANDERSON, R.M. SANDFORD, D.R. STONE
Low level stracking marginal oscillator for in situ magnetic field measurement at low temperatures.
Rev. Sci. Instr., Vol. 43, n° 8, Aug. 1972, pp. 1129-1132.

29 - D.G. HUGHES, M.R. SMITH
On the nuclear magnetic resonance detection characteristics of marginal and Robinson oscillators.
Journal of Physics,E : Sci. Instr., Vol. 4, 1971, pp. 13-20.

30 - J. JOUSSOT-DUBIEN, B. LEMANCEAU, A. PACAULT
Appareil électronique de mesure des susceptibilités magnétiques.
J. Chim. Phys., 1956, pp. 198-205.

31 - E.V. APPLETON
Automatic synchronization of triode oscillators.
Proc. Cambridge Phil. Soc., 21, 1922-1923, pp. 231-247.

32 - I. DALINS
Measurement of minor reactance changes with synchronized electronic oscillators.
Rev. Sci. Instr., Vol. 41, n° 3, March 1970, pp. 398-402.

1.5 - Autres méthodes de mesure de la permittivité diélectrique

33 - B.N. BISWAS, G. DATTA, M. KUNDU
Phase locking method of measuring dielectric constant.
J. Sci. Instr., Vol. 44, 1967.

34 - P.J. HYDE
Wide frequency range dielectric spectrometer.
Proc. IEEE, Vol. 117, n° 9, Sept. 1970.

1.6 - Multiplicateurs de fréquence (voir aussi 1.1)

35 - I.K. HARVEY
Phase locked frequency multiplier.
Rev. Sci. Instr., Vol. , n° 10, Oct. 1967, pp. 1467-1471.

36 - L. HOBERG
Multiplier circuits keep phase clean.
Microwaves, Junes 1982, pp. 71-81.

37 - Ch. HOUZE
Connaissance de la classe C.
Le Haut Parleur, n° 1570, pp. 362-369.

38 - Frequency Sources Inc., voltage controlled oscillators-frequency multipliers.

1.7 - Amplificateurs haute fréquence

39 - H.O. GRANBERG
Broadhand transformers and power combininf techniques for RF.
Motorola RF Transistors Manual, pp. 2-51 à 2-59.

40 - P. LEFFERSON
Twisted magnet wire transmission line.
IEEE Trans. on parts, hybrids, .., Vol. PHP 7, n° 4, Dec. 1971, pp. 148-154.

41 - G.H. KRAUSS
VHF preamplifiers.
Ham Radio, Dex. 1979, pp. 50-60.

42 - M. LASS
Modern receive converter for 70 cm.
VHF Communications, 3, 1980, pp. 148-154.

43 - M. MARTIN
A new type of preamplifier ...
VHF Communications 1/19 , pp. 30-36.

44 - A. BURWASSER
How to design broadband JFET amplifiers.
Ham Radio, Nov. 1979, pp. 12-19.

1.8 - Amplificateurs à large bande

45 - J. ADDIS
Three technologies on one chip make a broadband amplifier.
Electronics, June 5, 1972, pp. 103-107.

46 - B. GILBERT
A new wide band amplifier technique.
IEEE Journal of solid state circuits, Vol. Sc 3, n° 4,
Dec. 1968, pp. 353-365.

47 - W. MEILING, F. STARY
Nanosecond pulse techniques.
Gordon and Beach, 1968.

2 - TECHNIQUES NUMÉRIQUES

48 - M. BERNARD, J. HUGON
De la logique cablée aux microprocesseurs.
Tomes 1, 2, 3, 4, Eyrolles, 1980.

49 - A. CARRICK
Computers and instrumentation.
Heyden, 1979.

50 - DATEL - INTERSIL
Data acquisition IC Handbook.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE SYSTEMES D'INTERET BIOLOGIQUE

- INTRODUCTION

La première partie de cette thèse a décrit un dispositif original permettant l'étude temporelle (avec une résolution de 1,2 microseconde ou plus dans le cas du dispositif décrit, cette résolution pouvant être améliorée - c'est-à-dire l'intervalle de temps entre deux mesures successives pouvant être réduit - en mettant en oeuvre les moyens techniques modernes) de la (variation de) permittivité diélectrique d'un échantillon pouvant présenter les quatre états de la matière (gaz, liquide, solide, plasma), avant, pendant et après irradiation de cet échantillon de matière par un train d'impulsions de rayonnement électromagnétique de distribution spectrale précise telle que (mais pas nécessairement) la lumière d'un laser, polarisé ou non.

Bien que le dispositif décrit dans la première partie ne mesure avec précision que la partie réelle de la permittivité diélectrique, la fréquence de mesure peut être choisie dans un domaine très vaste (voir Annexe 1), ce qui permet en principe d'avoir accès aux propriétés de polarisabilité et de structure de la matière de l'échelle électronique à l'échelle macroscopique. La température de l'échantillon peut être variée dans un domaine très étendu (de 3 K à une température supérieure encore difficile à préciser, limitée fondamentalement par la

dégradation du bruit de phase de l'oscillateur lorsque sa température s'élève.

Cette limitation étant donc liée à la résolution de problèmes d'isolation thermique entre l'échantillon, le résonateur et l'oscillateur. L'étude des oscillateurs à haute pureté spectrale et des résonateurs à fort coefficient de surtension étant cependant en pleine expansion actuellement, il n'est pas possible de déduire les limites thermiques d'un tel dispositif à partir des informations développées dans la première partie de cette thèse.

L'article relatif aux propriétés de la permittivité diélectrique (Annexe 1) propose de décrire les propriétés de la matière dans un espace diélectrique de dimension cinq (5) : un tenseur de permittivité dans un espace de dimension 3, cette information tensorielle contenant les propriétés de structure ; une dimension de fréquence (de laquelle on peut passer à la dimension temps par application des méthodes de Transformation de Fourier ou de Laplace, compte tenu des limitations propres à chacune de ces méthodes) qui permet de décrire le comportement dynamique (degré de liberté translationnel, rotationnel, vibrationnel) de la matière ; une dimension d'intensité (ou module) du champ, qui, en décrivant les différentes sortes de propriétés non linéaires de la permittivité diélectrique (de 4 sortes, dont 3 renseignent sur l'évolution des systèmes).

La variété des interactions (sur quatre états possibles, une source électromagnétique excitatrice et un récepteur) mise en jeu dans le dispositif décrit précédemment (dont une application à la mesure de l'énergie fournie par un laser impulsionnel, ainsi qu'une description sommaire, a été faite précédemment et protégée par un brevet : Brevet n° 81 21024 du 10.11.1981 ; invention de Oleg ANITOFF au nom du Commissariat à l'Energie Atomique), associé à la nature pentadimensionnelle de la permittivité diélectrique (et à la possibilité de déduire les propriétés magnétiques de la matière de ses propriétés

diélectriques par application des lois de l'électromagnétisme relativiste), et associée aussi à la particularité de pouvoir étudier le phénomène avant son déclenchement, conduit à considérer l'ensemble, présenté dans cette thèse, d'un appareil de mesure original et de ses applications dans trois domaines d'intérêt biologique (décrits dans la deuxième partie) comme un modèle possible d'apparition de propriétés évolutives dans la matière. Une telle approche conduit à proposer des mécanismes,d'intérêt biologique qui pourront être confirmés ou non par une expérimentation ultérieure, tel que la phosphorylation de l'ADP en ATP induite par irradiation photonique (gamma de ^{60}Co dans le cas étudié au § II.3) ou phonique (choc thermique 77 K / 368 K, au § II.3 également).

1 - QUELQUES ASPECTS CHIMIQUES, PHOTONIQUES ET ELECTRIQUES DE CERTAINES STRUCTURES D'INTERET BIOLOGIQUE

1.1 - STRUCTURE SIMPLIFIÉE DE SYSTÈMES BIOLOGIQUES CONVERTISSEURS D'ÉNERGIE : EXEMPLE DU THYLAKOÏDE

Le thylakoïde, sous-structure du chloroplaste contenant les chlorophylles et une partie des carotènes, est un exemple de système biologique convertisseur d'énergie qui se prête à l'étude des processus physiques intervenant dans une telle conversion, en raison de la possibilité d'excitation et/ou d'observation sélective des différentes espèces chimiques intervenant dans ces processus et de l'étude de leur cinétique de réaction (en mettant à profit les différences de spectre d'absorption entre les formes excitée(s) et non excitée(s) de ces espèces).

Les mesures de dichroïsme linéaire ou circulaire ont pu mettre en évidence également l'existence d'orientations

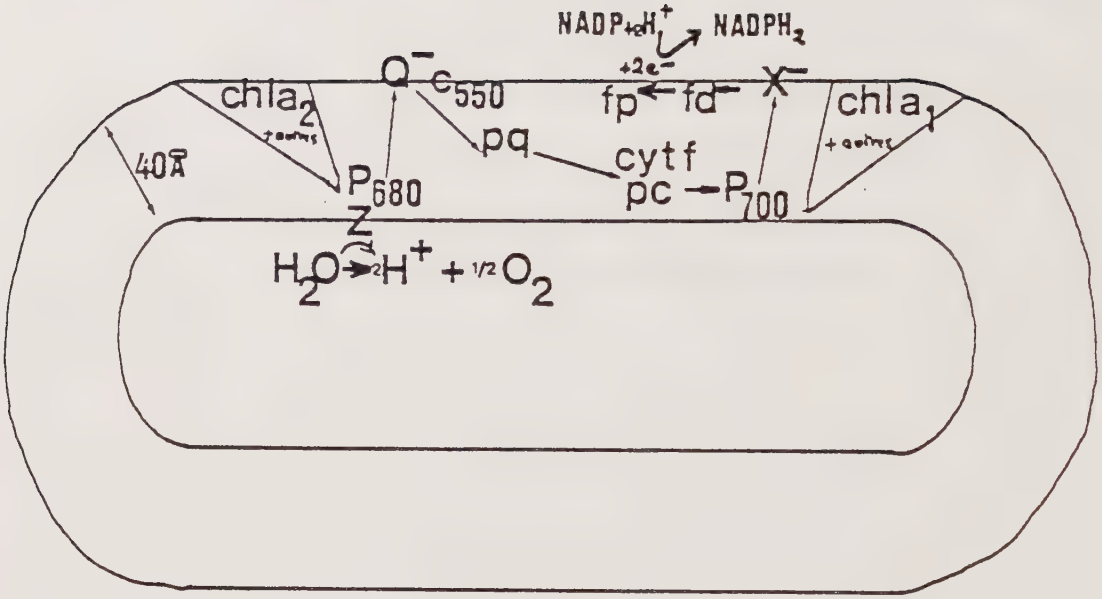

NADP+H+
NADPH2
+2e-
Q-
c550
fp
fd
X
chla2
pq
cytf
pc
chla1
40Å
P680
P700
Z
H2O
2H+ + 1/2 O2

FIGURE 1

privilégiées des pigments (chlorophylles a et b, carotènes) par rapport au plan tangent localement à la face externe de la membrane (le thylakoïde est limité par une membrane fermée, sauf au niveau de canaux de nature encore mal connue, d'environ 40 Å d'épaisseur, délimitant un espace aqueux interne et immergé dans une phase aqueuse (ou en hydrate externe).

Les mesures de fluorescence (chlorophylles) montrent que l'excitation photonique est utilisée très efficacement pour la conduite des étapes photochimiques primaires, la fluorescence n'atteignant un rendement appréciable (5 %) que lorsque l'appareil photosynthétique est bloqué par un inhibiteur approprié.

Des mesures de RPE prouvent l'apparition d'espèces radicalaires associées aux événements photochimiques.

Après que l'essentiel des réactions enzymatiques se déroulant dans la phase aqueuse externe (stroma) ait été étudié par Calvin et coll., de nombreuses études photochimiques et photophysiques avaient conduit à représenter le fonctionnement de l'appareil photosynthétique selon le schéma en "Z" (figure 1).

Les pigments chlorophylles et les transporteurs d'électrons, ainsi que les caroténoïdes dont le rôle était encore mal connu, étaient étudiés en deux photosystèmes considérés comme distincts mesurés PS 2 et PS 1, chacun étant en communication dans l'espace interne du thylakoïde et l'espace externe (stroma) :

1) on considérait alors que le site interne du PS 2 était couplé au mécanisme produisant l'oxygène par oxydation de l'eau de l'espace interne et que

2) l'autre photosystème (PS 1) fournissait en définitive ces électrons à l'espace externe en des sites particuliers (fp), où ils assurent la réduction de NADP en $NADPH_2$, carburant universel des réactions biochimiques (d'autres sites assurent aussi la rephosphorylation de l'adénosine-diphosphate en

adénosine-triphosphate, également indispensable aux réactions biochimiques enzymatiques),

3) chaque photosystème était considéré comme comportant une antenne collectrice de photons (environ 300 molécules de chlorophylles et autres pigments), un centre actif (convertisseur photoélectrique ou photoélectromagnétique) et une chaîne de transporteurs de charges.

Un photon de longueur d'onde comprise entre approximativement 400 nm et 700 nm, grâce au recouvrement des spectres d'absorption de la chlorophylle et des pigments auxiliaires (recouvrement moins complet vers 500 nm), capté en un point de l'antenne collectrice est converti en un exciton qui migre jusqu'à un centre actif , nommé P_{680} dans le PS 2 et P_{700} dans le PS 1. Ces centres actifs semblaient être des dimères de chlorophylle(s) associés à une protéine, mais n'avaient pas encore été isolés à l'état pur. Le centre actif des bactéries photosynthétiques (*Rhodopseudomonas spheroides*) peut être isolé et a fait l'objet de nombreuses études : il est constitué de 4 molécules de bactériochlorophylle a et 2 de bactériophéophytine a, associées à une protéine.

Selon un processus mal compris, l'excitation du centre actif déclenchait un transfert d'électrons vers un accepteur primaire (Q^- dans le PS 2, X^- dans le PS 1).

Selon le schéma "Z", un électron prolevé à la protéine manganèse Z était transmis par P_{680} à Q^- (à l'occasion de l'absorption d'un photon dans l'antenne 2), puis par l'intermédiaire d'une chaîne de transporteurs intermédiaires (plastoquinones pq, cytochrome f cyt f ; plastocyanine pc) au second centre actif P_{700}, où, à l'occasion d'une autre absorption de photon dans l'antenne 1, l'électron est transmis à X^-, puis à une ferrodoxine fd, puis une flavoproteine fv, et sert à la réduction de NADP.

Le thylakoïde était décrit comme une bicouche lipidique comportant des protéines extrinsèques (faces externe et interne), pigments (les molécules molécules de chlorophylle étant immobilisées par interaction hydrophobe de leur chaîne phytyl avec la bicouche) et de protéines intrinsèques associées à ces pigments (par liaison dative au niveau du magnésium central), ce qui explique l'existence de plusieurs variétés de chlorophylle a (4 dans PS 2 et 3 dans PS 1) dans les photosystèmes. Pour plus de détails, on se reportera à la bibliographie générale (BG 1 à BG 9) ainsi qu'à (18, Chap. 2, 49-79).

Alors que ce modèle est effectivement satisfaisant d'un point de vue chimique (il permet de rendre compte de l'évolution cinétique du spectre d'absorption du thylakoïde et de l'action de certains agents chimiques inhibiteurs spécifiques de la chaîne de transport d'électrons), il n'explique pas les mécanismes physiques mis en jeu dans ces transferts, dont la compréhension est indispensable su l'on veut réaliser un véritable modèle de l'appareil photosynthétique.

Ce modèle, impliquant un transfert d'électrons entre l'espace interne et l'espace externe du thylakoïde, devrait conduire à l'apparition d'un champ transmembranaire de l'ordre de 10^5 V/cm et à une différence de potentiel transmembranaire de l'ordre de 50 mV, l'espace interne étant positif par rapport à l'espace externe :

- l'existence d'un champ transmembranaire associé au transfert de charge électrique semblerait être prouvé par une variation du spectre d'absorption, maximale vers 518 nm, dont le temps d'apparition, inférieur à 10 ns, ne peut être attribué à la modification photochimique d'un constituant connu du thylakoïde, et résulterait d'un effet électrochrome (toutefois, cette interprétation peut être remise en question à la lumière des résultats préliminaires du Chapitre 3),

- l'apparition d'une différence de potentiel de l'ordre de 50 mV, l'espace interne étant positif, a tout d'abord semblée être confirmée par diverses mesures plus ou moins directes. Toutefois, une étude très récente / 1 / contredit ce résultat et démontre que le signe et la cinétique de disparition de la ddp photoinduite dépend de la longueur d'onde excitatrice et de la pression osmotique du milieu dans lequel sont suspendus les chloroplastes.

Pour expliquer l'irréversibilité du processus de séparation de charge électrique, on suppose que le centre actif se situe du côté de l'espace interne du thylakoïde, alors que l'accepteur primaire correspondant se situe du côté de l'espace externe.

Il reste à expliquer comment la migration d'une charge électrique peut s'effectuer sur une si grande distance (40 Å) de façon spécifique :

La possibilité d'un transfert par effet tunnel assisté vibrationnellement a été évoquée. En fait, bien que le transfert d'électrons par effet tunnel à travers une couche d'oxyde (Al_2O_3 ou autre) de cette épaisseur soit observé expérimentalement et soit même à la base d'une technique spectroscopique très sensible (l'effet tunnel inélastique : voir Annexe 2), la probabilité de transfert tunnel à travers une couche lipidique est très faible (2) et paraît peu probable dans les systèmes biologiques.

Nous avons entrepris des mesures par effet tunnel inélastique, mais celles-ci ont dû être reportées en raison des difficultés techniques rencontrées.

Une autre idée évoquée par les biologistes est le rôle éventuel des chaînes de double liaison conjuguées des carotènes, qui pourraient établir une sorte de pont électronique entre les deux faces du thylakoïde.

Cependant aucun exemple de véritable conducteur unidimensionnel monomoléculaire n'était encore connu (3').

Le rôle des protéines a longtemps été sous-estimé par les photobiologistes qui leur concédaient un simple rôle catalytique (dans les réactions enzymatiques) ou structural. En fait, il est désormais clair que les protéines jouent un rôle essentiel dans les étapes photochimiques primaires et les processus de transfert de charge.

Certaines protéines joueraient aussi le rôle de transporteurs actifs d'ions (Na^+, K^+) (c'est-à-dire permettant la migration de tels ions à l'inverse des forces de diffusion), mais leur étude, dans le cas du thylakoïde, a été purement expérimentale (en raison des très petites dimensions de cette membrane, rendant pratiquement impossible la mise en place d'électrodes de part et d'autre).

Nous verrons au paragraphe suivant qu'il est possible de prédire l'existence de propriétés électriques spéciales de complexes pigment-protéine, susceptibles de jouer un rôle important dans les systèmes biologiques, et dont nos mesures de l'effet photodiélectrique apportent une confirmation partielle.

1.2 - Propriétés électriques générales

Les études de ddp photoinduites dans des suspensions de chloroplastes, citées précédemment et décrites en détail dans les ouvrages cités en bibliographie générale, ne seront pas rappelées ici, car elles ne permettent pas une interprétation physique précise des phénomènes observés ; les phénomènes électriques fondamentaux au niveau du thylakoïde se trouvent inévitablement masqués par des phénomènes de diffusion ionique dans la solution de suspension, et aussi à travers le thylakoïde, ce qui explique la dépendance très complexe de l'allure de ces signaux avec la longueur d'onde excitatrice et la pression osmotique / 1 /.

1.2.1 - Propriétés électriques de bicouches lipidiques liées aux phénomènes de transport

En raison de la nécessité d'un accès électrique aux deux faces de la membrane, les études physiques de phénomènes de transport dans les bicouches n'ont pu être menées à bien que sur des BLM synthétiques. Nous rappelerons la nature des informations physiques qui peuvent être extraites de telles mesures :

Deux approches peuvent être exploitées pour l'analyse des phénomènes de transport :

. Mise en évidence de propriétés non linéaires

La génération d'un courant harmonique 2 résultant de l'application d'une excitation sinusoïdale à basse fréquence (35 Hz - 1 kHz) à une BLM de lécithine contenant de la dipicrylamine a été interprétée quantitativement selon un modèle de saut (hopping) de la molécule sonde entre des sites situés aux interfaces BLM/phases aqueuses. La dépendence du phénomène vis-à-vis de la fréquence permet de remonter aux paramètres cinétiques / 4 /.

L'association du phénomène de transport d'ions par certains peptides (gramicide, ...) à un changement conformationnel a été analysé quantitativement : l'équilibre conformationnel entre les formes hélice simple $\beta^6_{2,4}$ (canal ouvert) et spiral syn β^6_2 (canal fermé) est déplacé suffisamment par l'établissement d'un champ transmembranaire de 2.10^5 V/cm, en raison de la différence de moment dipolaire entre les deux conformations (effet de saturation diélectrique : voir Chapitre 2 et Annexe 1, Chapitre 1.3) pour expliquer le contrôle du canal par l'état électrique de la membrane / 5 /.

. Analyse spectrale du bruit électrique

Alors que la méthode de génération d'harmonique 2 citée précédemment, nécessitait une très faible concentration de sonde

afin d'observer une succession discontinue de valeurs prises par la conductance de la membrane, aux concentrations plus élevées, le bruit électrique résultant de l'ouverture et de la fermeture aléatoires d'un grand nombre de canaux permet de remonter aux cinétiques de ces processus après transformation de Fourier ou autocorrelation. Un grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux ont été consacrés à cette technique / 6, 7, 8 et autres références données dans ces articles /.

En dehors de la contribution au bruit électrique liée à l'ouverture et à la fermeture de canaux conducteurs, une contribution d'origine dipolaire (due à la réorientation de dipoles inclus dans la bicouche) a été envisagée / 9 / : l'auteur de cet article conclut toutefois à l'impossibilité d'observer de tels phénomènes dans l'état actuel de la technique : nous verrons au Chapitre 4.2 que notre méthode d'analyse de la dynamique micellaire au moyen de l'effet photo-thermodiélectrique se rattache à une telle approche, à ceci près que l'emploi d'un oscillateur de mesure à environ 10 MHz permet de transposer le phénomène dans une région spectrale où la densité de bruit non informatif est plus faible, ce qui rend possible l'observation des fluctuations de constante diélectrique associées au déroulement d'une réaction chimique.

1.2.2 - Prévision de propriétés électriques spécifiques des macromolécules biologiques

La possibilité d'une variation de constante diélectrique locale associée à l'activité d'une structure biologique a souvent été évoquée par les biologistes : par exemple dans la discussion de l'activité catalytique des enzymes / 15 / ou des phénomènes de luminescence retardée dans les chloroplastes (S. Malkin dans bibliographie générale / 2 /, p. 385) : alors que la possibilité de modification de la constante diélectrique de la matière en présence d'un champ intense est connue (effets non linéaires signalés plus haut), l'étude d'éventuelles variations de constante diélectrique associées à l'action de la

lumière (en dehors des effets optiques non linéaires, qui ne sont pas étudiables dans les milieux autres que liquide ou monocristallin) n'a jamais été abordée, ni même envisagée.

Par ailleurs, on a vu (§ 1.1) que le rôle des protéines dans les structures biologiques est encore mal compris. Il est connu que le spectre vibrationnel (essentiellement Raman, en raison des difficultés expérimentales liées à la spectroscopie IR à très basse fréquence) de macromolécules présente des modes acoustiques dans le domaine de 10^{11} à 10^{12} Hz.

De tels modes acoustiques (vibration en accordéon, etc...) ont été étudiés surtout dans les cas d'hydrocarbures à longue chaîne / 10 /, mais leur existence est aussi connue dans le cas des macromolécules biologiques telles que l'acide nucléique et protéines, l'interprétation des spectres étant toutefois quasi-impossible dans ces cas.

Or, H. Fröhlich a prédit dès 1968 / 11 / la possibilité d'interactions cohérentes à longue distance dans les systèmes biologiques, et a développé ses théories à l'occasion de deux autres articles / 12, 13 / :

- dans les milieux biologiques, Fröhlich établit que l'apport d'énergie peut, au-delà d'un certain seuil, entraîner l'excitation privilégiée du mode d'oscillation de polarisation (apparenté aux modes acoustiques ci-dessus, de même ordre de grandeur de fréquence, ce qui peut être retrouvé facilement par un calcul simple faisant intervenir la vitesse du son dans la matière organique - de l'ordre de 1 500 m/s) de plus faible nombre d'onde. La démonstration de ce phénomène (non encore observé expérimentalement) ne sera pas reprise ici. Selon Fröhlich, l'apport d'énergie nécessaire à l'établissement, d'une condensation dans ce mode d'oscillation peut être d'origine métabolique ou photonique, mais aucune précision n'est donnée quant aux possibilités de vérification de ces effets.

- un autre aspect plus concret, et plus susceptible d'une vérification expérimentale, des théories de Fröhlich est la possibilité d'une interaction attractive et résonnante (spécifique) entre deux oscillateurs de polarisation couplés à travers un milieu dispersif. De tels phénomènes pourraient par exemple expliquer l'attraction spécifique des chromosomes durant la méiose / 16 /, et nous verrons qu'ils peuvent jouer un rôle dans le fonctionnement de l'appareil photosynthétique et des systèmes biologiques en général. Le calcul qui suit représente en le clarifiant de façon à en donner un exemple numérique, le calcul de Fröhlich. Soient deux systèmes constitués de z_1 et z_2 particules de charge e, de masses M_1 et M_2, animés d'oscillation de polarisation ω_1 et ω_2 ; les deux systèmes sont espacés de R (grand devant leurs dimensions) et liés élastiquement à un système de référence. La force d'interaction élactrostatique entre les deux systèmes est de l'ordre de $e^2 Z_1 Z_2/4 \pi \varepsilon\varepsilon_o R^2$, et puisque les deux systèmes sont liés élastiquement, d'une part, mais couplés par l'intermédiaire de cette force électrostatique, il apparaît deux nouvelles fréquences ω^+ et ω^- d'ondes de polarisation de l'ensemble, telles que :

$$\omega_{\pm}^2 = 1/2\ (\omega_1^2 + \omega_2^2) \pm (\Delta^2 + \beta^4\ 16\ \pi^2\ \varepsilon_o^2\ \varepsilon_{\pm}^2)^{1/2}$$

avec $$\Delta = \frac{(\omega_1^2 - \omega_2^2)}{Z_1 + Z_2} \quad \text{et} \quad \beta^2 = \frac{e^2\ Z_1\ Z_2}{(M_1 + M_2)R^3}$$

- l'expression du terme β^2 étant obtenue en dérivant par rapport à R la force d'interaction électrique citée plus haut et en divisant le résultat par la masse du système.

- $\omega_{\pm}$ étant soit ω_+ soit ω_-

- $\varepsilon_{\pm}$ étant soit ε_+ soit ε_-

Pour simplifier le calcul, on considère un système formé de deux oscillateurs de même fréquence ω, de charges $Z_1 e$ et $Z_2 e$, de masses M_1 et M_2.

Alors : $\Delta = 0$

Donc : $$\omega_+^2 = \omega^2 + \beta^2/(4 \pi \varepsilon_o \varepsilon_+)$$

$$\omega_-^2 = \omega^2 - \beta^2/(4 \pi \varepsilon_o \varepsilon_-)$$

En présence d'un milieu dispersif dans le domaine de 10^{10} à 10^{12} Hz (ce qui est le cas des milieux biologiques : le domaine de dispersion dipolaire de l'eau s'y étend de 10^9 à 9.10^{11} Hz, et le domaine de dispersion atomique s'étend jusqu'à 10^{14} Hz), on a :

$$\varepsilon_+ \neq \varepsilon_-$$

Si un seul quantum d'oscillation de polarisation est présent dans chaque oscillateur, alors l'énergie d'interaction est :

$$E_{int} = h (\omega_+ + \omega_- - 2 \omega)$$

d'où en effectuant un développement limité :

$$E_{int} = h \beta^2/(8 \pi \varepsilon_o \omega) (1/\varepsilon_+ - 1/\varepsilon_-) =$$

$$h e^2 Z_1 Z_2/(8 \pi \varepsilon_o (M_1+M_2) R^3 \omega) (1/\varepsilon_+ - 1/\varepsilon_-)$$

Dans le domaine de dispersion dipolaire, on a presque toujours : $\varepsilon_+ < \varepsilon_-$ (l'exception étant le couplage entre une relaxation dipolaire et une relaxation hydrodynamique, conduisant à un effet résonnant : l'effet Wimslow (19)).

Dans le domaine de dispersion atomique, la courbe de dispersion n'étant plus monotone, il serait difficile de tirer une conclusion sans étudier le cas particulier considéré.

Quatre situation sont alors possibles :

- si Z_1 et Z_2 de mêmes signes : alors $E_{int} > 0$ (donc interaction attractive) si $\varepsilon_+ < \varepsilon_-$, et réciproquement ;

- si Z_1 et Z_2 de signes contraires : alors $E_{int} < 0$ si $\varepsilon_+ < \varepsilon_-$, et réciproquement.

La théorie développée par Fröhlich dans son dernier article cité en bibliographie / 13 / s'arrête à ce stade, et ne permet de tirer de conclusions ni sur l'existence réelles de telles interactions, ni sur la possibilité de leur stabilisation : en effet, si l'interaction est répulsive, les deux oscillateurs s'écartent l'un de l'autre jusqu'à ce que leur énergie d'interaction soit négligeable, alors que dans le cas d'une interaction attractive, la théorie de Fröhlich ne décrit aucun processus pouvant conduire à la stabilisation du système d'oscillateurs.

Le développement qui suit est original et permet déjà de tirer des conclusions précises dans le cas d'un système modèle simple (cas 1).

Soient deux oscillateurs macrodipolaires colinéaires de même fréquence ω, et placés dans un milieu dispersif dont la fréquence de dispersion est voisine de ω et dont le processus de dispersion est associé à une relaxation dipolaire obéissant à l'équation de Debye.

Alors, on calcule aisément (cf. Annexe 1, § 1.2.5) les permittivités diélectriques du milieu ε_- et ε_+ de part et d'autre de la fréquence ω

$$(\varepsilon_- = \varepsilon\ (\omega - \delta\omega/2) \quad ; \quad \varepsilon_+ = \varepsilon\ (\omega + \delta\omega/2))$$

En différenciant l'équation de dispersion de Debye généralisée, il vient :

$$\partial\varepsilon\ (F)\ /\ \partial_F = -\ (\varepsilon_B - \varepsilon_H)\ (1 + jF/\omega)^2\ j/\omega$$

avec $j^2 = -1$; ε_B = permittivité diélectrique correspondant au palier précédant la dispersion ; ε_H = permittivité diélectrique correspondant au palier situé au-dessus de la fréquence de dispersion ω

$$F = \omega \pm \delta\omega/2$$

soit $$\partial\varepsilon\ (F)\ /\ \partial_F = 2\ (\varepsilon_B - \varepsilon_H)\ /\omega$$

d'où $$\varepsilon_+ = \varepsilon\ (\omega) + \delta\omega\ (\varepsilon_B - \varepsilon_H)\ /\omega$$

$$\varepsilon_- = \varepsilon\ (\omega) - \delta\omega\ (\varepsilon_B - \varepsilon_H)\ /\omega$$

et par ailleurs : $\varepsilon\ (\omega) = (\varepsilon_B + \varepsilon_H)/\ 2$ (conséquence directe de l'équation de Debye généralisée).

De plus :

$$\delta\omega = \omega_+ - \omega_- = (\beta^2/8\ \pi\ \varepsilon_o\ \omega)(1/\varepsilon_+ - 1/\varepsilon_-) = P(\omega)\ (1/\varepsilon_+ - 1/\varepsilon_-)$$

et $$E^1_{int} = h\ P(\omega)\ (1/\varepsilon_+ - 1/\varepsilon_-)$$ ($P(\omega)$ étant défini ci-dessus)

donc : $$E^1_{int} = h\ \delta\omega\ (\varepsilon_- - \varepsilon_+)/(\varepsilon_- + \varepsilon_+)$$

Soit

$$\boxed{E^1_{int} = -\ 2\ h \left(\frac{\varepsilon_B - \varepsilon_H}{\varepsilon_B + \varepsilon_H} \right) \delta\omega}$$ ($\delta\omega$ en Hz)

($h = 6{,}62.10^{-34}$ J.s)

Ainsi, ce calcul simple démontre la possibilité d'une interaction entre deux oscillateurs macro-dipolaires colinéaires (oscillateurs de polarisation longitudinale), interaction

attractive ou répulsive selon que la partie réelle de la permittivité diélectrique ε_B en-dessous de la fréquence de dispersion est inférieure ou supérieure à la partie réelle de la permittivité diélectrique ε_H au-dessus de la fréquence de dispersion.

1) L'expression de l'énergie d'interaction ne comporte pas de terme imaginaire (alors que la permittivité diélectrique du milieu dispersant en comporte un), ce qui implique que l'interaction se fait sans dissipation d'énergie, donc avec une grande sélectivité.

2) Dans le cas habituel d'une dispersion due à un rotateur dipolaire $\varepsilon_B > \varepsilon_H$: l'interaction est répulsive.

Mais, l'interaction peut devenir attractive dans le cas où le mouvement de rotation dipolaire est couplé à un écoulement hydrodynamique de direction telle qu'il compense la dissipation d'énergie due à ε'' : alors, il y a résonance et $\varepsilon_B < \varepsilon_M$ (ε_M étant la valeur maximum de ε^*, au sommet de la courbe de résonance).

D'autres cas d'attraction attractive sont aussi prévisibles (couplage rotateur-vibrateur dans l'IR moyen). Ce développement de ces théories sera effectué ultérieurement.

En 1975, un article / 14 / décrivant le comportement diamagnétique dépendant du champ magnétique d'une solution aqueuse de lyzosyme semblait apporter le premier indice expérimental de l'existence de propriétés électriques cohérentes de macromolécules biologiques ; toutefois, une tentative de vérification de cette expérience (Annexe 3) a été infructueuse, et le phénomène n'a pas non plus été retrouvé par d'autres expérimentateurs (voir références bibliographiques de l'Annexe 3).

Par ailleurs, des raies Raman particulièrement intenses dans la région de basses fréquences (< 300 cm^{-1}) ont parfois

été observées lors de l'étude de systèmes biologiques actifs (suspension d'érythrocytes / 16 /, la raie observée étant associée au fonctionnement de la "pompe" Na^+/K^+, c'est-à-dire précisément à un changement conformationnel de protéines du genre suggéré précédemment) (dans le spectre Raman de résonance de centre actif de bactérie photosynthétique : raie très intense vers 220 cm^{-1}, attribuée par l'auteur initialement à une fluorescence parasite / 17 /, mais qui s'est avérée par la suite véritablement liée à un mode vibrationnel du pigment : l'intensification extraordinaire observée dans le complexe pigment-protéine du centre actif non dénaturé pourrait éventuellement être liée à une résonance faisant intervenir une onde de polarisation dans la protéine associée, et ne serait donc observable que dans des conditions très critiques, les protéines étant facilement sujettes à des processus de dénaturation).

Ces diverses indications nous ont suggéré de chercher à mettre en évidence des propriétés diélectriques de systèmes biologiques associées à l'excitation de ces systèmes : comme il a été dit en introduction, les systèmes photosynthétiques se prêtent le plus facilement à une telle excitation, par absorption de photons. Afin de pouvoir appliquer une telle excitation dans un temps court de façon à analyser l'évolution cinétique du système, nous avons utilisé comme source un laser à rubis pulsé d'une énergie totale maximale de 4 joules.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- PHOTOSYNTHÈSE

BG 1 - THE INTACT CHLOROPLAST (Topics in Photosynthesis, vol. 1), J. BARBER, Elsevier, 1976.

BG 2 - PRIMARY PROCESSES OF PHOTOSYNTHESIS (Topics in Photosynthesis, vol. 2), J. BARBER, Elsevier, 1977.

BG 3 - PHOTOSYNTHESIS IN RELATION TO MODEL SYSTEMS (Topics in Photosynthesis, vol. 3), J. BARBER, Elsevier, 1979.

BG 4 - BIOENERGETICS OF PHOTOSYNTHESIS, GOVINDJEE, Academic Press, 1973.

BG 5 - CHLOROPHYLL ORGANIZATION AND ENERGY TRANSFER IN PHOTOSYNTHESIS, Ciba Foundation Symposium 61, Excerpta Medica, 1979.

BG 6 - PHOTOSYNTHETIC OXYGEN EVOLUTION, H. METZNER, Academic Press, 1978.

- MEMBRANES BIOLOGIQUES

BG 7 - ELECTRICAL PHENOMENA AT THE BIOLOGICAL MEMBRANE LEVEL, E. ROUX, Elsevier, 1976.

BG 8 - STRUCTURE AND FUNCTION OF ENERGY TRANSDUCING MEMBRANES, K. VAN DAM, B.F. VAN GELDER, BBA Library, vol. 14, Elsevier, 1977.

BG 9 - BIOENERGETICS OF MEMBRANES, L. PACKER, G.C. PAPAGEORGIOU, A. TREBTS, Elsevier, 1977.

- RÉFÉRENCES SPECIALES

1 - P. GRÄBER, H.W. TRISSL
FEBS Letters, vol. 23, n° 1, 95-99, Jan. 1981.

2 - A. LEGER
Spectroscopie par effet tunnel inélastique.
Thèse, 24 Mai 1971.

2' A. BARRAUD, J. MESSIER, A. ROSILIO
Propriétés électroniques des couches monomoléculaires organiques.
Rapport interne CENS-SES, Août 1974.

3 - E.P. GOODINGS
Conductivity and superconductivity in polymers.
Endeavour, 34, 123, 1975.

3' G. WEGNER
Organic linear polymers with conjugated double bonds.
in Chemistry and Physics of one-dimensional metals.
H.J. Keller, Plenum Press, 1977.

4 - W. CARIUS
Ber. Buns. Chem., 83, 905-911 (1979).

5 - D.W. URRY, M.M. LONG, M. JACOBS, R.D. HARRIS
Annals N.Y. Acad. Sci., 203-220, 1975.

6 - H.A. KOLB, P. LAÜGER
J. Membr. Biol., 41, 167-187 (1978).

7 - H.A. KOLB, P. LAÜGER, E. BAMBERG
J. Membr. Biol., 20, 133-154 (1975).

8 - H.A. KOLB, P. LAÜGER
J. Membr. Biol., 37, 321-345 (1977).

9 - P. LAÜGER
-B.B.A., 557, 283-294, 1979.

10 - G. VERGOTEN, G. FLEURY, Y. MOSCHETTO
Low frequency vibrations of molecules with biological interest.
in Advances in IR and Raman Spectroscopy, vol. 4,
R.J.H. Clark, R.E. Hester, Heyden, 1978.

11 - H. FRHLICH
Int. J. of Quantum Chemistry, vol. II, 641-649 (1968).

12 - H. FRÖHLICH
Physics Letters, 39A, n° 2, 153-154, 1972.

13 - H. FRÖLICH
in Synergetics/ Cooperative Phenomena in Multi Component Systems.
Haken, 241-245 (1973).

14 - N.A.G. AHMED, J.M. CALDERWOOD, H. FRÖLICH, C.W. SMITH
Physics Letters, 53 a, n° 2, 129-130, 1975.

15 - D.E. KOSHLAND, Jr., K.E. NEET
Ann. Rev. Biochem., vol. 37, 359, 380-410, 1968.

16 - C.B. BARGERON, McCALLY, P.E.R. THATHAM, S.M. CANNON, R.W. HART
Phys. Rev. Letters, 28, 1105 1972.

17 - M. LUTZ, J. KLEO, F. REISS-HUSSON
BBRC, 60, n° 3, 711-717, 1976.

18 - Topics in Photosynthesis, vol. 4. Electron transport and Photophosphorylation, J. Barbes ed., Elsevier Biomedical Press, 1982.

19 - Dielectric Society Meeting, Oxford, 7-9 April, 1981.
Dr. H. Block, The dielectric and electrovision properties of fluids in flow.

2 - L'EFFET PHOTODIELECTRIQUE

2.1 - L'EFFET PHOTODIELECTRIQUE VRAI DANS LES STRUCTURES BIOLOGIQUES PIGMENTEES

2.1.1 - Découverte de l'effet photodiélectrique

La première tentative de mise en évidence d'un effet photodiélectrique (1) a été effectuée alors que le spectromètre photodiélectrique était encore dans une phase primitive de sa conception : la mesure n'était possible que sur un échantillon solide de grand volume ($\cdot$ 5 cm^3) à température ambiante.

Le premier effet observé dans une dispersion de chloroplastes dans la paraffine était un effet purement thermodiélectrique, mais a néanmoins démontré la faisabilité de telles mesures.

Après modification de la cellule de façon à utiliser un échantillon de plus petit volume (0,6 cm^3) dans la gamme de température de 77 K à $\simeq$ 370 K, j'ai pu montrer l'existence d'un effet photodiélectrique simple dans des pigments tels que la chloroaluminium chlorophthalocyanine (figure 6) et d'un effet photodiélectrique triphasé évolutif dans des systèmes d'origine biologique (figures 1 à 4) (2,3), la troisième phase, faisant intervenir un processus de relaxation thermique, de longue durée en phase solide, est compensée par le système de contrôle automatique de fréquence (C.A.F.), et n'est pas étudiée à ce chapitre.

2.1.2 - L'effet photodiélectrique vrai

La première phase de l'effet photodiélectrique, observable sur les figures 1, 2, 3 décrit une évolution temporelle approximativement homothétique de l'enveloppe des trains d'impulsions laser (en mode relaxé sans verre saturable).

Cette seule observation est insuffisante pour établir le caractère mono ou multiphotonique du processus. Dans la suite de ce chapitre on le considérera comme étant monophotonique.

D'autre part,le phénomène observé n'est pas d'origine thermique:
2)malgré l'énergie importante appliquée à l'échantillon(1 à 4 J) l'absorption ne se fait pas en surface car la longueur d'onde utilisée(694,3nm) ne correspond pas à un maximum d'absorption des pigments contenus dans le chloroplaste.
Le laser à rubis pulsé est d'ailleurs fréquement utilisé par les biologistes étudiant des systèmes photosynthétiques gelés dans un mélange eau-glycérine à -40°C.

Enfin,des échantillons de feuilles de haricot étiolées,c'est à dire s'étant développées dans l'obscurité et ne contenant que le précurseur de la chlorophylle,la protochlorophylle,ont été soumis à un nombre variable de trains d'impulsion laser relaxé(4 J en 350 µs) à la température ambiante,afin d'étudier la conversion de la protochlorophylle en chlorophylle(4):aucune dégradation du système pigmentaire(autre que la conversion précitée) n'a été mise en évidence(par fluorescence),ce qui se serait produit si la température de l'échantillon avait dépassé 60°C(4).

3)aucun des deux signaux photodiélectriques observés dans les systèmes biologiques ne peut résulter d'un effet photothermodiélectrique(chapitre 4):
l'effet photothermodiélectrique ne peut être observé que si le coefficient de température de la constante diélectrique de l'échantillon à la fréquence de mesure F et à la température T a une valeur minimum $\partial\varepsilon/\partial t\,(F,T)$ telle que:

$$\overline{\Delta\varepsilon} = (\partial\varepsilon/\partial t)\,\overline{\Delta T} > \Delta\varepsilon_{min}$$

avec: $\Delta\varepsilon_{min} = 2(\varepsilon' C_1 + C_2)/(NFC_1\tau)$ (Partie I chapitre 1;para 1.4.2).

Exemple numérique : (C_1=1pF;C_2=6pF;N=10368;F=13MHz;τ=12µs;ε'=2,2)

$\Delta\varepsilon_{min} = 10^{-5}$

Si I_o est l'énergie(en Joules)incidente sur l'échantillon, ρ sa masse volumique(en g/cm^3), V son volume(cm^3), C_v la chaleur spécifique à volume constant(J/g/K) et k le coefficient d'absorption à 694,3 nm(en cm^{-1}), alors, après un temps t suffisant pour que la température de l'échantillon soit uniforme:

$$\overline{\Delta T} = (I_o / \rho V C_v) (1 - e^{-kl})$$

l étant la longueur de l'échantillon(en cm).

Pour un échantillon pigmenté: $e^{-kl} \simeq 0$

avec $I_o = 2,4$ J; $V = 0,6$ cm^3; $\rho = 1$ g/cm^3; $C_v \simeq 2$ J/g/K :

$\overline{\Delta T} = 2,4 / (0,6 . 2) = 2$ K

Pour qu'un effet photothermodiélectrique soit à la limite d'observabilité, il faut donc: $\partial \varepsilon / \partial T > 5\ 10^{-6}\ K^{-1}$

Or, les échantillons biologiques étudiés ne présentent plus de relaxation dipolaire à 77 K à la fréquence de mesure(ν 13 MHz): en effet, la principale espèce polaire susceptible de se réorienter dans ces systèmes est l'eau, dont le temps de relaxation croit très vite lorsque la température diminue(voir annexe).

J'ai verifié ceci en cherchant à induire un effet photothermodiélectrique dans une suspension de complexe protochlorophyllide-protéine dans un milieu tampon gelé initialement à -75°C et réchauffé progressivement: jusqu'à - 50°C, la permittivité diélectrique de l'échantillon reste voisine de 2,5 à 14 MHz et aucun signal thermodiélectrique ne peut être enregistré.

4)De plus,un effet photothermodiélectrique aurait l'allure cinéti
que représentée figure 8(effet photothermodiélectrique induit dan
le nitrobenzène):montée rapide en un temps T_1 limité par l'homogéi
sation thermique de l'échantillon(par convection et conduction)
puis décroissance exponentielle en un temps T_2 limité par la cons
tante de temps thermique de la cellule,de l'ordre de quelques
secondes:
une telle allure cinétique n'apparait ni dans la première phase
de l'effet photodiélectrique(qui disparait en même temps que
l'enveloppe du train d'impulsion laser),ni dans la phase retardée
dont la durée est de quelque dizaines de millisecondes au maximum

L'effet photodiélectrique vrai est donc d'origine électronique,et
résulte d'une absorption monophotonique:il traduit l'augmentation
de polarisabilité en radio-fréquence du système pigmentaire excit
par absorption de photons.
L'espèce excitée peut être soit un exciton,soit un état électroni
excité localisé.
Il faut remarquer que l'apparition de porteurs de charge négatifs
suivant l'enveloppe de la source de lumière excitatrice, suivis
de porteurs positifs et disparaissant en une centaine de milli-
secondes, a déjà été mise en évidence dans un film lyophilisé
de chloroplastes par absorption et rotation Faraday hyperfré-
quence (5) (figure 5).

En appliquant la relation de Clausius-Mossoti(Annexe 1;1.2.2;(1.8))

$d(\varepsilon-1/\varepsilon+2) = 4\pi/3\ \alpha_{exc} N_{exc}$

soit: $\Delta(\varepsilon) = (\varepsilon+2)^2(4\pi/9)\alpha_{exc} N_{exc}$

avec: N_{exc}=nombre d'excitons par centimètre cube.

α_{exc}= polarisabilité excitonique.

L'expression analytique de α_{exc} est celle du modèle quantique dont se rapproche le plus le plasmoïde:

dans le cas d'un héliöïde: $\alpha_{He}^{th} = a_o^3$ $\qquad$ $\alpha_{He}^{exp} = 1,37 a_o^3$

dans le cas d'un hydrogénoïde,représentation plus satisfaisante du plasmoïde: $\alpha_{H}^{th} = 4\ a_o^3$ $\qquad$ $\alpha_{H}^{exp} = 4,5\ a_o^3$

Le faisceau laser étant dirigé selon l'axe du condensateur coaxial (figure 6),si l'on néglige la distorsion des lignes de champ au voisinage de la fenêtre d'entrée,en appliquant la loi de Beer-Lambert à l'absorption dans l'échantillon,la contribution à la variation de permittivité diélectrique de l'échantillon d'une tranche dl située à la distance l de la fenêtre d'entrée est proportionelle à $N_{exc}(l)$.

D'où: $\Delta\varepsilon(l) = (4\pi/9)(\varepsilon+2)^2\alpha_{exc} N_{exc}(l) = \Upsilon N_{exc}(l)$

et: $\Delta C = \int_0^L \Delta C(l)/\Delta l\ dl = C_o \int_0^L \Delta\varepsilon(l)/\Delta l\ dl$

I_o étant le flux de photons incidents sur l'échantillon:

$I(l)=I_o e^{-kl}$; $\Delta\varepsilon(l)= \Upsilon dN_{exc}(l)= \Upsilon k\tau I_o e^{-kl} dl$

Soit: $\Delta C = C_o\tau\Upsilon\varphi k I_o \int_0^L e^{-kl} dl = C_o\Upsilon\tau\varphi\ I_o(1-e^{-kL})$

avec: τ= temps de comptage(1ère partie;1,4,2)
φ= rendement quantique de formation d'excitons

Lorsque l'échantillon présente une densité optique élevée à la longueur d'onde du laser,condition satisfaite lors des mesures d'effet photodiélectrique sur chloroplastes et chloroaluminiumchlorophthalocyanine, alors: $e^{-kL} = 0$

$$\Delta = \Delta C/C_o = \tau \Upsilon \varphi I_o = 16\pi/9\ (\xi+2)^2 \tau I_o \varphi a_o^3$$

L'amplitude de l'effet photodiélectrique rapide est proportionnelle au rendement quantique de conversion photoexcitonique φ et à la polarisabilité $4a_o^3$ de l'espèce excitonique.

Lorsque le laser est utilisé en mode relaxé,40% de l'énergie du faisceau est absorbée par l'échantillon,le nombre N_p de photons absorbés étant:

$N_p = 0{,}40\ E_{tot} \lambda / hc$

E_{tot}=4J;c=3 10^8 m/s;h=6,62 10^{-34} Js; λ = 694,3nm : N_p= 5,6 10^{18}

Avec une meilleure adaptation optique,on aurait: N_{ptot}= 8,4 10^{18}

Le flux de photons incident est lié à N_p par: $N_p = \int_0^T I_o(t)dt$

T étant la durée du"train"d'impulsion en mode relaxé: T= 350μs

D'où:

$$\varphi a_o^3 = 9/(16\pi(\xi+2)^2)\ (1/N_p\tau) \int_0^T \Delta(\xi)(t)dt$$

L'amplitude de l'effet photodiélectrique rapide décrit dans mes mesures relatives aux chloroplastes lyophilisés et thylakoïdes ainsi qu'à la chloroaluminium chlorophthalocyanine est indépendant ne manifeste pas d'effet évolutif(la diminution d'amplitude lors du tir 2,10 résultait d'une condensation de givre sur la fenêtre).

Dans le cas des chloroplastes et thylakoïdes:

$\varphi a_o^3 = 40\ 10^{-24}\ cm^3$

A 77°K,les mécanismes d'utilisation de l'énergie photoélectronique ainsi produite étant bloqués: $\varphi=1$;d'où $a_o = 3,4$ Å

Le rayon excitonique ainsi calculé est en fait le rayon excitonique moyen de toutes les espèces photoactivables par laser à rubis (chlorophylles a,a',b,sous les différentes formes complexées).

Dans le cas de la chloroaluminium chlorophthalocyanine solide à température ambiante:

$\varphi a_o^3 = 120\ 10^{-24}\ cm^3$.

L'échantillon utilisé n'était pas dégazé;l'oxygène agit comme quencher de l'état triplet en phase liquide,conduisant à un phénomène de photo-oxydation.En phase solide,ce mécanisme de désactivation et photooxydation est inexistant ou négligeable,d'où $\varphi \sim 1$.

Soit: $a_o = 4,9$Å

22.L'EFFET PHOTODIELECTRIQUE RETARDE.

L'effet photodiélectrique retardé se manifeste dans divers systèm pigmentés d'origine photosynthétique,refroidis à 77°K :

1)chloroplastes d'épinard lyophilisés (figure 1)

2)fraction enrichie en membrane thylakoïde,lyophilisée et dénatur par stockage prolongé à température ambiante(figure 2)

3)chloroplastes d'épinard lyophilisés après traitement à la grami dine(figure 3).

4)complexe protochlorophyllide-protéine hydraté(préparé par Mme Dujardin,de l'Université de Liège).(figure 4).

Il présente les caractères suivants:

-il apparait 0,5 à 1 ms après l'effet photodiélectrique vrai(lequ n'est pas visible sur la figure 4 car le laser fonctionnait en mode déclenché et donc avec une durée d'émission trop courte pour être observable à l'échelle de temps utilisée).

-il présente un caractère évolutif:l'amplitude de l'effet retardé est initialement nulle lors du premier tir laser à 77K,puis croit d'un tir au tir suivant(alors que l'amplitude de l'effet photodié lectrique vrai reste constante.

Dans les expériences représentées sur les figures 1 à 4,les tirs sont espacés de 70 secondes.

L'effet photodiélectrique retardé resulte donc de la formation transitoire d'une espèce polaire d'une durée de vie de 5 à 20 ms 77K.Cette espèce polaire n'apparait qu'après la fin de l'éclair laser(lequel provoque l'apparition dans le système de porteurs de charge négatifs:5).

Le caractère évolutif du phénomène implique par ailleurs que l'apparition du signal retardé n'est possible qu'en présence d'une espèce formée lors d'un tir précédent:une telle espèce peut être le porteur de charge positive mis en évidence par photoconductivité hyperfréquence(5),dont la durée de vie est déjà de plusieurs centaines de millisecondes à température ambiante et doit être considérablement plus grande à 77K.

-l'effet photodiélectrique retardé disparait de façon irréversible lorsque l'échantillon irradié à 77K est partiellement réchauffé puis refroidi à nouveau(sauf dans le cas de l'échantillon de chloroplastes traité à la gramicidine-figure 3-où l'effet retardé reparait partiellement).

Un tel cycle thermique doit donc modifier une propriété structurale des systèmes étudiés nécessaire à l'apparition de l'espèce polaire observée.

Cette propriété structurale doit être simple,puisqu'elle se manifeste dans des systèmes aussi variés que des chloroplastes lyophilisés des extraits de ceux-ci dénaturés(ayant perdu toute activité photosynthétique) et un complexe protochlorophyllide-protéine hydraté: tous ces systèmes ont en commun:
1)un système pigmentaire,susceptible de former des espèces chargées par photoionisation.
2)un milieu interne hydraté,présent même dans les échantillons lyophilisés(de tels échantillons conservent leur activité photosynthétique).

Or,l'effet irréversible d'un cycle thermique de même nature que celui exposé ci dessus a déjà été signalé lors de l'étude du spectre de fluorescence de chloroplastes de Chlorella(6):il a été

attribué à la dévitrification irréversible de la phase aqueuse. En effet,le refroidissement rapide à 77K d'un système biologique hydraté entraine la formation d'une phase aqueuse vitreuse,qui se dévitrifie de façon irréversible au dessus de 113K à 150K en produisant une phase cubique,puis à 210K une phase hexagonale. Dans l'étude citée précédement,ce changement structural se traduit par une modification des pics de fluorescence à 685,698 et 730 nm. Par ailleurs,la sensibilité du pic 698 nm à l'environnement aqueux a été mise en évidence par l'influence du DMSO sur l'intensité de ce signal(le DMSO complexe l'eau sous forme d'un dihydrate).

On sait par ailleurs que le rendement de piégeage de l'électron est plus élevé dans une phase aqueuse vitreuse que dans une phase cristallisée(8,9),bienqu'une comparaison quantitative avec les milieux biologiques considérés soit difficile.

Enfin,la possibilité de la formation transitoire d'une espèce électron-proton a été envisagée lors d'étude de radiolyse pulsée dans la glace(10),la recombinaison immédiate en étant empéchée par la présence de défauts L de Bjerrum autour du site de piegeage de l'électron(10,11).

Une interprétation possible de l'effet photodiélectrique retardé met en jeu la formation de paires électron-proton stabilisées par des défauts L de Bjerrum :

- des électrons sont formés lors de chaque tir laser puis se recombinent aux trous formés simultanément en l'absence de protons dans le milieu.

- des protons peuvent être également formés (la photoéjection de protons par la chlorophylle déjà été mise en évidence) ou, étant présents dans le milieu peuvent diffuser vers les sites de formation des électrons.

- après le premier tir, des protons sont présents au voisinage des sites de formation des électrons : lors de chaque tir ultérieur, des paires électron-proton se forment transitoirement.

La recombinaison de la paire électron-proton est empêchée par la présence de défauts L de Bjerrum autour du site de piégeage de l'électron, jusqu'à ce qu'un défaut D diffuse et annihile un défaut L.

Soit N_{eH} la concentration de paires électron-proton (eH) stabilisées par défaut L de Bjerrum et μ_{eH} son moment dipolaire. Alors, puisque (eH) est la seule espèce dipolaire à la fréquence de mesure, on obtient, en différenciant l'équation de Debye (Annexe 1, paragraphe 1.2.5, formule (1.12) :

$$\Delta\varepsilon = \frac{(\varepsilon + 2)^2}{3} \quad \frac{4\Pi}{3} \quad N_{eH} \quad \frac{\mu eH^2}{3KT}$$

Soit :

$$\boxed{N_{eH}\mu^2_{eH} = \frac{27\ KT}{4\Pi(\varepsilon+2)^2}\ \Delta\varepsilon}$$

Avec N_{eH} exprimé en cm^{-3}, μ_{eH} en esu (CGS)

(1 C.m = 3.10^{29} Debye = 3.10^{11} esu), K = 1,38 10^{-16} erg K^{-1}

Si on considère que dans la paire électron-proton, la distance l (e^{-q^*}... μ^{+q^*}) est de l'ordre de 1,6 Å et la charge effective q^* est comprise entre 0,5 et 1 e (1e = 1,602 10^{-19}C), alors, avec $\Delta\varepsilon \simeq + 10^{-3}$, T = 77 K, $\varepsilon \simeq 2,2$:

$$N_{eH}\mu^2_{eH} \simeq 1,3\ 10^{-18}\ (esu)^2 cm^{-3}$$

Soit avec $\mu_{eH} = q^{*}.\ l$

$l \simeq 1{,}6\mathring{A} = 1{,}6\ 10^{-10}m$ $\qquad$ $0{,}8\ 10^{-13}C \leqslant q^{*} \leqslant 1{,}6\ 10^{-13}C$

$$2\ 10^{16}\ cm^{-3} < N_{eH} < 9.10^{16}\ cm^{-3}$$

BIBLIOGRAPHIE 2.1.

1)O.E. Anitoff;J.P. Leicknam;CR Acad Sci Paris;286;1978;p 203-205

2)O.E. Anitoff;in Electrooptics and Dielectrics of Macromolécules and Colloïds;Plenum Press;1979;p 393-398

3)J.P. Leicknam;O.E. Anitoff;Photosynthésis 1;G. Akoyunoglou editor Balaban Int Science services;1981;p 205-212.

4)O.E. Anitoff;E. Dujardin;résultats non publiés.

5)R.A.Bogomolni;M.P.Klein;Nature 258;11(6);1975

6)Hirshfelder, p.946

7)CJF Böttcher, Theory of Electric Potorization, vol.1, p. 86, Elsavier, 1973.

BIBLIOGRAPHIE 2.2.

8)F.Cho;Govindjee;Fluorescence spectra of Chlorella in the 295-77K range;Biochimica et Biophysica Acta;205(1970);p 371-378.

9)J.Barber;Electron transport and photophosphorylation;Topics in photosynthésis Vol 4;Elsevier;1982.

10)G.Nilson;H.Christensen;P.Pagsberg;S.O.Nielsen;Transient électrons in pulse irradiated crystalline water and deutérium oxide ice; J.Phys Chem;76(7) 1972;p 1000-1008.

11) G.V.Buxton;H.A.Gillis;N.V.Klassen;Evidence for a second kind of trapped electron in some deuterated aqueous glasses at low temperatures;Can.J.Chem.;Vol 54(1976);p 367-381

12) S.A.Rice;L.Kevan;On the lifetime and mobility of photoexcited électrons in aqueous and organic glasses;Radiat.Phys.Chem.;Vol 15 (1980);p 353-354.

13) L.K.Runnels;Diffusion and relaxation phenomena in ice;in Physics of ice;N.Riehl,B.Bullemer,H.Engerhardt;Plenum Press 1969.

14) Carson D.Jeffris;Electron-Prole condensation in semiconductors; Science 19 Sept.1975, vol.189, n° 4207, p.955-964 avec les références portant sur les travaux entre 1968 et 1974.

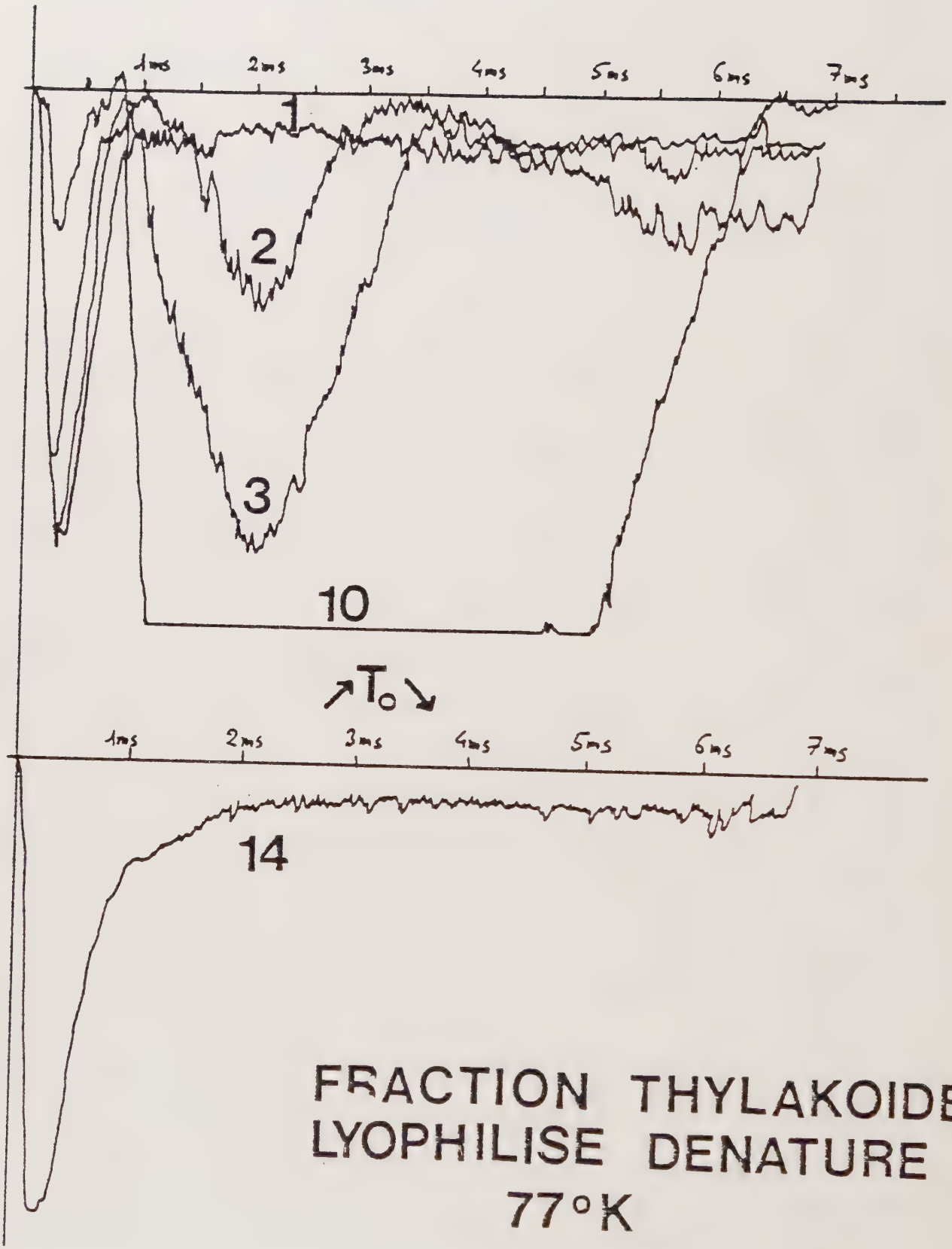

1ms
2ms
3ms
4ms
5ms
6ms
7ms
1
2
3
10
↗T₀↘
1ms
2ms
3ms
4ms
5ms
6ms
7ms
14
FRACTION THYLAKOIDE
LYOPHILISE DENATURE
77°K

FIGURE 1

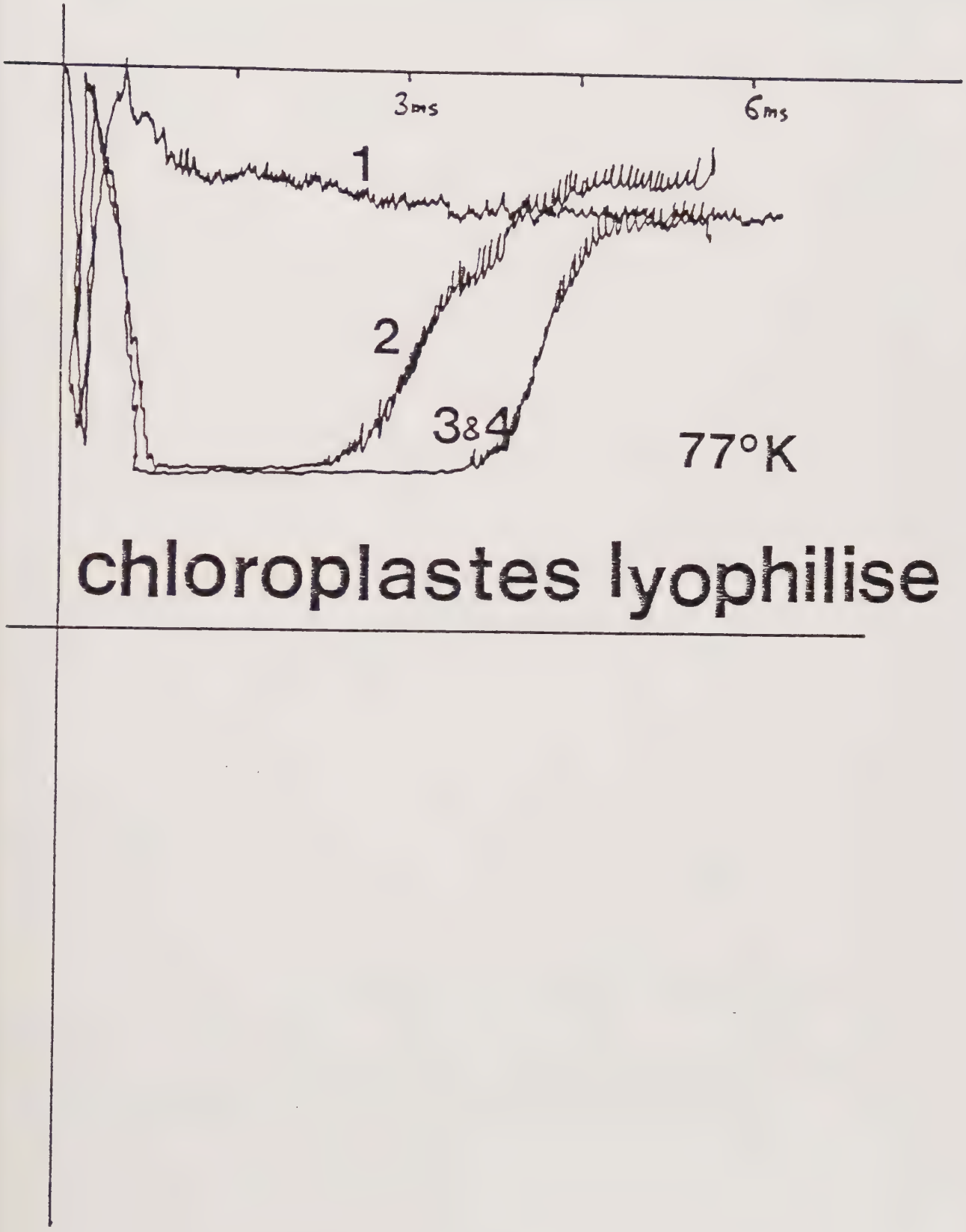


FIGURE 2

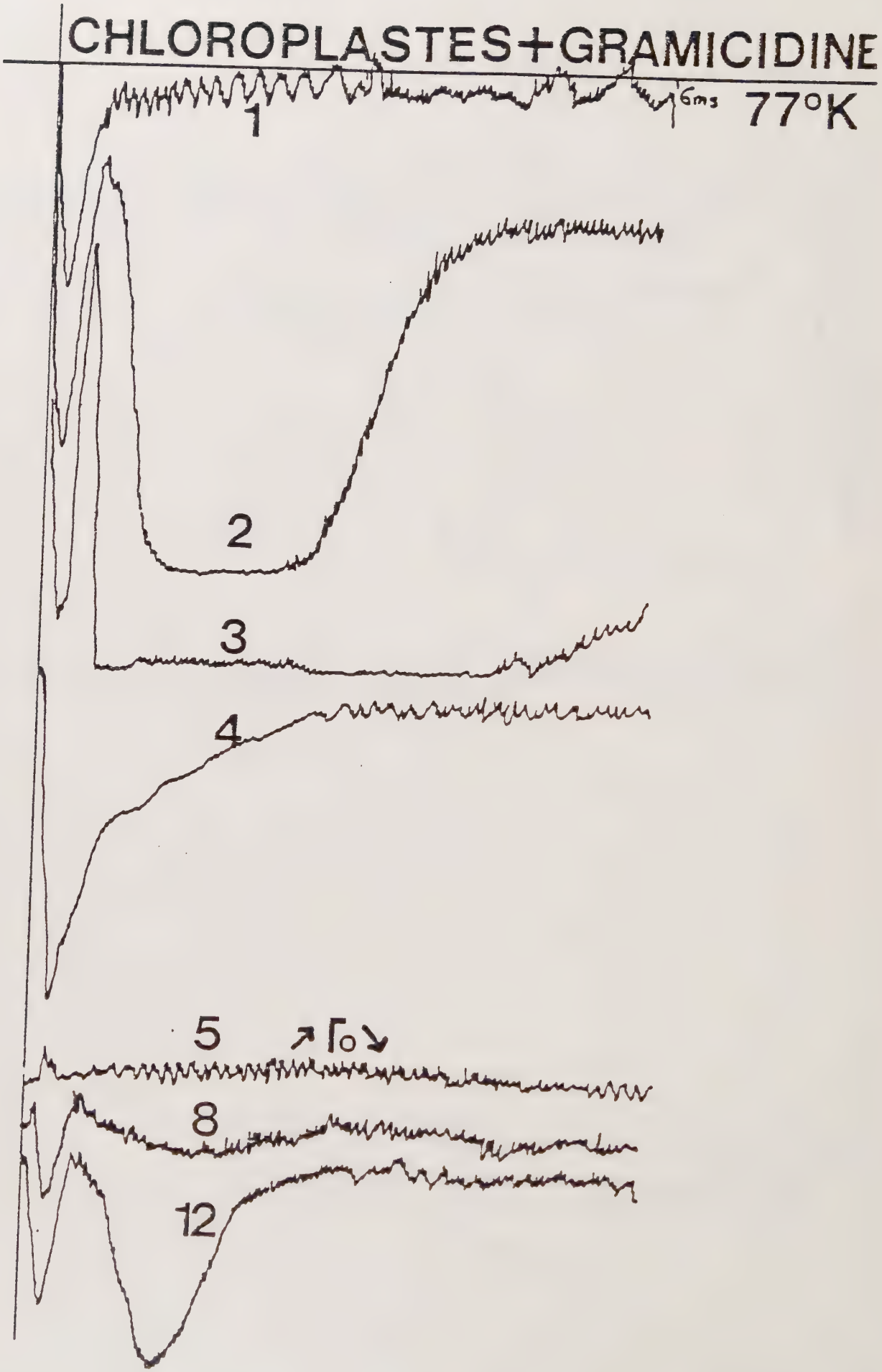


FIGURE 3

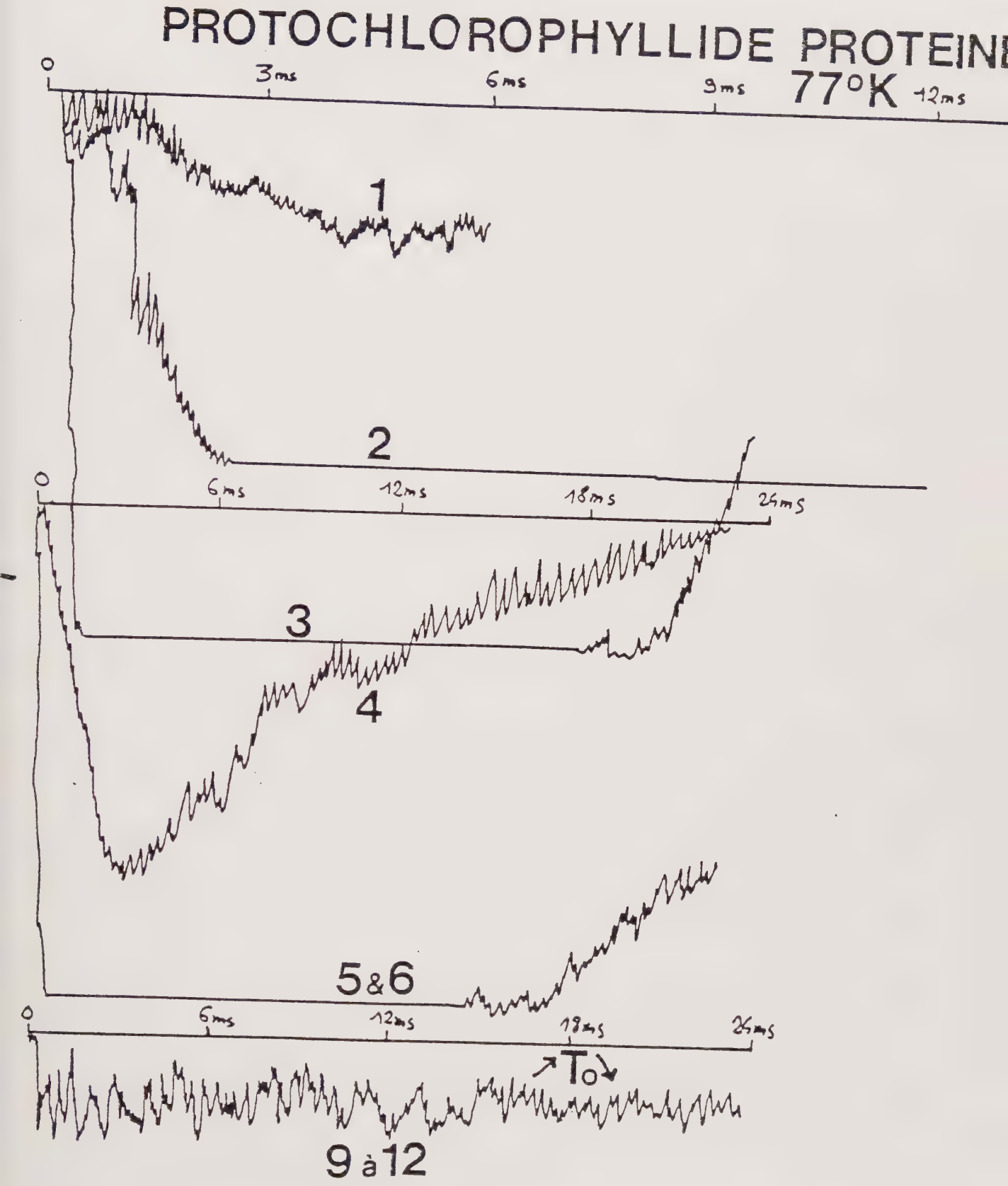

PROTOCHLOROPHYLLIDE PROTEIN
0
3ms
6ms
9ms
77°K
12ms
1
2
0
6ms
12ms
18ms
24ms
3
4
5&6
0
6ms
12ms
18ms
24ms
To
9 à 12

FIGURE 4

3.EFFET PHOTODIELECTRIQUE ET PHOTOPHOSPHORYLATION.

31.Propriétés électriques de phases aqueuses amorphes et rôle possible dans les structures biologiques.

De nombreuses études ont été consacrées aux propriétés structurales de l'eau et à son rôle dans les systèmes biologiques.
L'existence d'un espace aqueux interne joue en particulier un rôle fondamental dans le thylakoïde (chapitre 1):c'est là que se produit l'oxydation de l'eau en oxygène,et cet espace sert également de réservoir à protons(on sait en effet que lors du fonctionnement du thylakoïde,le pH de l'espace interne s'abaisse à 5).
La possibilité de réaliser un modèle de telles structures possédant un espace interne aqueux est signal ée au chapitre suivant(micelles inverses),et on se reportera aussi à l'introduction de ce chapitre pour une bibliographie(non exhaustive)relative à l'eau interfaciale.

D'une façon générale,on peut distinguer cinq états de l'eau sous pression normale:
I)L'eau liquide"massive",stable de 273K à 373 K.
Elle présente une permittivité diélectrique statique voisine de 78, un temps de relaxation dipolaire voisin de 9 ps à 293K.
Une des caractéristiques les plus remarquables de l'eau liquide massive est le passage de sa masse volumique par un maximum à 277K, et on observe aussi à cette température une discontinuité dans la vitesse d'anihilation du positron,qui doit traduire une propriété structurale fondamentale-mais encore inconnue-de l'eau massive.
2)L'eau liquide "interfaciale":elle doit jouer un rôle fondamental dans tous les systèmes vivants,car les propriétés d'ordre et de relaxation dipolaire de l'eau sont perturbées dés que celle-ci se trouve à moins de 100 nm d'une surface(ces perturbations structurales de l'eau peuvent même se propager à des distances beaucoup plus grandes-jusqu'à quelques dizaines de microns-dans des cellules de quartz à faces parallèles,telles que celles utilisées en RPE).
Les propriétés de ces eaux interfaciales sont mal connues:on peut surtout mettre en évidence par étude de la dispersion diélectrique un abaissement considérable de la fréquence de dispersion,qui se situe dans le cas d'eaux interfaciales associées aux protéines et amino-acides dans le domaine 100 MHz - 1 GHz.
3)La glace I hexagonale 1h
4)La glace I cubique,métastable.1c
5)La glace I amorphe:c'est cet état,très mal connu,de l'eau qui paraît être nécessaire à l'observation de l'effet photodiélectrique retardé dans les structures biologiques (1v,1a)

L'obtention de glace amorphe par trempe rapide de l'eau"massive" liquide est très difficile(ref1:la vitesse de refroidissement requise pour la vitrification de sphèroïdes d'eau de 1 micron est estimée à 10^{10} K/s).

3.1.2.Propriétés structurales et thermodynamiques de la forme 5 pure.

La forme 5 pure(glace 1 amorphe;cf diagrame de phase)est obtenue par condensation de vapeur d'eau sur une surface refroidie en dessous de 113K ou par expansion en jet supersonique d'une émulsion d'eau dans un hydrocarbure léger(éthane,propane,butène 1;ref 1 et 2).
Le taux de vitrification est mesuré par radiocristallographie.
L'analyse thermique différentielle met en évidence une transition structurale(dévitrification exothermique) à 150 K.
L'étude de la conductivité électrique,de la dispersion de la permitivité diélectrique et de la réactivité en radiolyse électronique pulsée permet d'établir l'existence d'une concentration élevée de singularité de structure(Bjerrum Faults L et D) et la nature protonique du mécanisme de conduction électrique(la glace 1 ,sous forme amorphe ou sous ses formes cristallisées ,est le milieu dans lequel ce mécanisme de conduction est le mieux connu).Les domaines à concentration élevée en singularités L stabilisent les électrons injectés par radiolyse (l'annihilation selon la réaction $e^- + H^+ \rightarrow H^\cdot$ étant inhibée jusqu'à ce qu'une singularité D diffuse et se recombine à une singularité L).

3.1.3.Forme 5 en milieu complexe.

La formation de phases amorphes ou de clathrates massifs est plus facile par trempe de systèmes binaires ou ternaires(eau/A/B:eau-alcool eau-glycérol-éthanol,éthylène glycol,DMSO).De tels systèmes sont couramment étudiés en cryobiologie(ref 3 à 7).

L'analyse thermique différentielle,ainsi que l'étude en fonction de la

température du spectre de diffraction des rayons X et éventuellemen du spectre de résonance paramagnétique électronique d'ions sonde (Cu^{2+})mettent en évidence trois températures de transition:

-)température de transition vitreuse T_g : 139 à 159 K.

-)température de dévitrification T_d: 150 à 174 K

(cf II;2.2;pages 83-84;ref 6).

La dévitrification est exothermique,présente une énergie d'activation de 10 à 15 kcal/mole(0,44 à 0,65 eV),et conduit à la phase cubique métastable(forme 4) mélée de phase hexagonale(forme 3) ou à un mélange eutectique-phase hexagonale.

-)température de fusion T_f .

DIAGRAME DE PHASES DE LA GLACE.

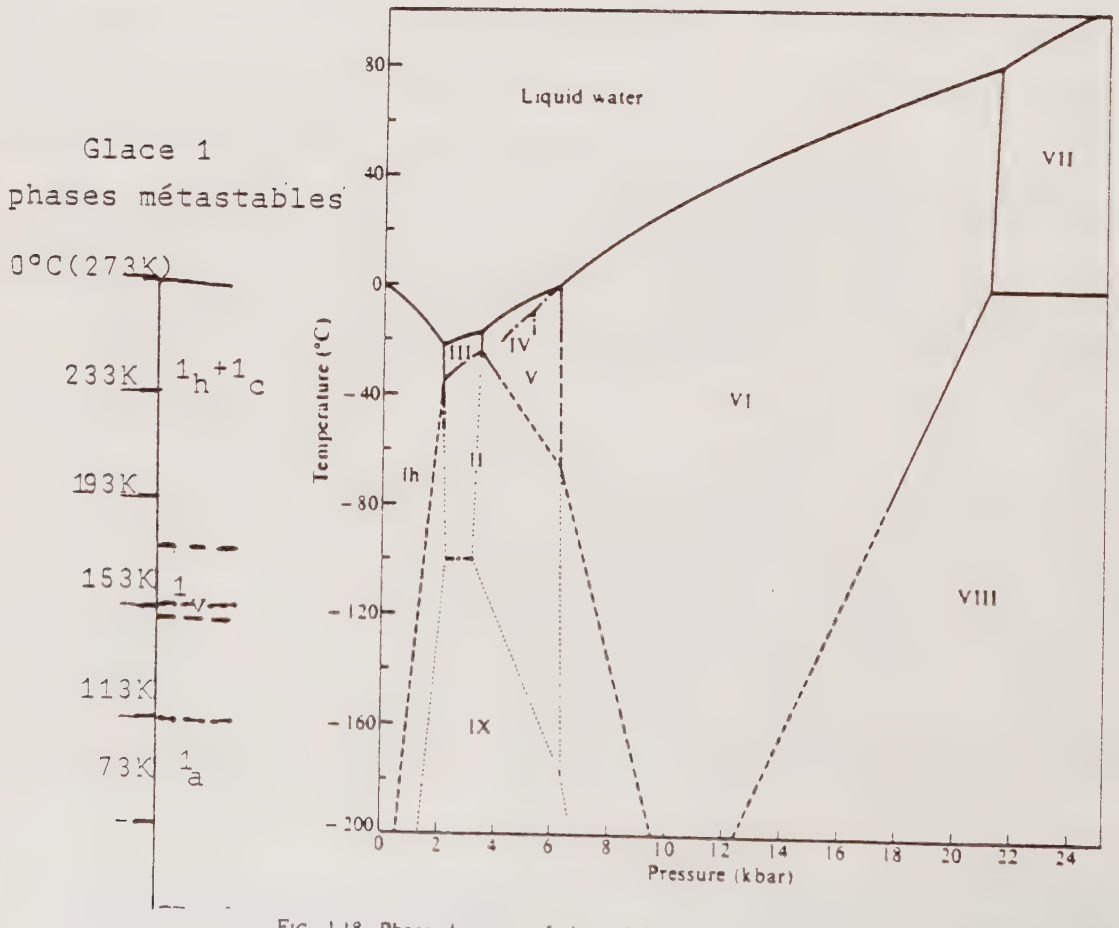


FIG. 1.18. Phase diagram of the solid phases of water. ——— measured stable lines. – – – measured metastable lines. - - - - extrapolated or estimated stable lines. ····· extrapolated or estimated metastable lines. Ice IV is metastable in the region of stability of ice V; the indi

32.Réalisation d'un système modèle de phosphorylation

Les éléments nécessaires à la réalisation d'un système phosphorylant sor
1)l'ion orthophosphate(sous forme de sel dipotassique,et à un pH de 5à8)
2)Un substrat phosphorylable,qui peut être:-)l'ion orthophosphate lui même,conduisant à un pyrophosphate.

-)un constituant de la phase continue,tel que le glycérol,conduisant à un glycérophosphate.

-)un substrat auxiliaire, tel que l'adénosine-diphosphate afin de reproduire la phosphorylat ion de l'ADP en ATP

3)un milieu aqueux pouvant former une phase vitreuse par trempe à 77K: cette opération étant impossible à mener à bien avec l'eau pure,j'ai utilisé les systèmes eau/éthanol et eau/glycérol à diverses concentrations.

4)une source d'électrons:des électrons piégés sont formés dans le verre de phosphate(placé dans un tube de silice pour RPE,de 3mm de diamètre, et scellé sous vide)par exposition aux rayons gamma du cobalt 60,à la température de l'azote liquide.

Les échantillons scellés sont en fait placés dans un dewars rempli d'azote liquide,installé à proximité d'une source de ^{60}Co,et exposés à cette source pendant un temps variable de 0 à 20 h(limité par l'autonomie en azote liquide).

Le dispositif expérimental utilisé est représenté figure 1.

Les résultats d'expériences réalisées en 6 mois sont résumés au tableau 1:le phosphate étant marqué par un traceur radioactif(^{32}P),les produits formés par irradiation gamma ont été séparés par électrophorès bidimensionnelle et dosés par comptage,ces opérations étant effectuées par Melle Tyskiewicn du Département de Biophysique.

Les premières expériences étaient effectuées en capillaire de 50 microlitres scellés,contenant 30 microlitres de solution,et dont le dégazage était pratiquement impossible(A50).

Par la suite,les expériences ont été effectuées en tube de silice(de type RPE) de 3 ou 4mm de diamètre(Q 3 et Q 4),dégazés puis scellés sous vide primaire.

Deux sortes de phases aqueuses ont été utilisées:
-système eau/glycérol 50/50 ou 40/60:
dans ce système,on met en évidence un mécanisme de phosphorylation associé à l'électron(inhibé par l'oxygène)avec une reproductibilité satisfaisante compte tenu des difficultés inhérentes au maniement des systèmes amorphes.
Dans les systèmes irradiés à 77K,il se forme une espèce paramagnétique stable(cf spectres RPE)à basse température et disparaissant par chauffage,colorée et susceptible de se désactiver par luminescence(intense:très visible à l'oeil nu;maxima à 440 et 470 nm)lors d'un réchauffement à température ambiante.
Cette espèce semble ne pas être liée directement à l'électron piégé et au mécanisme de phosphorylation car sa formation est peu dépendante du pH(de 5 à 8),alors que l'électron piégé serait déstabilisé à pH5,et n'est pas inhibée par la présence d'oxygène.

-système eau/éthanol 80/20:
ces expériences sont les plus récentes et n'ont pas encore permis le choix de paramètres expérimentaux optimaux.
Le point le plus important semble être l'apparition d'un mécanisme de phosphorylation "par choc thermique"(77K/100°C),dont il est encore dificille de proposer une explication.Il faut toutefois remarquer que la structure de ces systèmes est fondamentalement différente de celle d systèmes précédents:l'eau y est présente sous forme de clathrate (ref 3 et non de phase amorphe.

La description et l'interprétation complète des expériences de phosphorylation induite par rayonnement fera l'objet d'un article ultérieur.

Dans le système eau-glycérol,l'activation de l'ion orthophosphate($sp^3 \rightarrow sp^3d$)résulterait de la stabilisation de paires electron-proton par des singularités L(formation de l'espèce $e^- L_n H^+$,dont le moment dipolaire élevé,de l'ordre de $13 \pm 6\ 10^{-30}$ Cm,se manifesterait dans l'effet photo-diélectrique retardé:II,2.2;p85):ce mécanisme d'activation est schématisé page 100.

TABLEAU 1

EXPERIENCES DE PHOSPHORYLATION INDUITE PAR IRRADIATION GAMMA

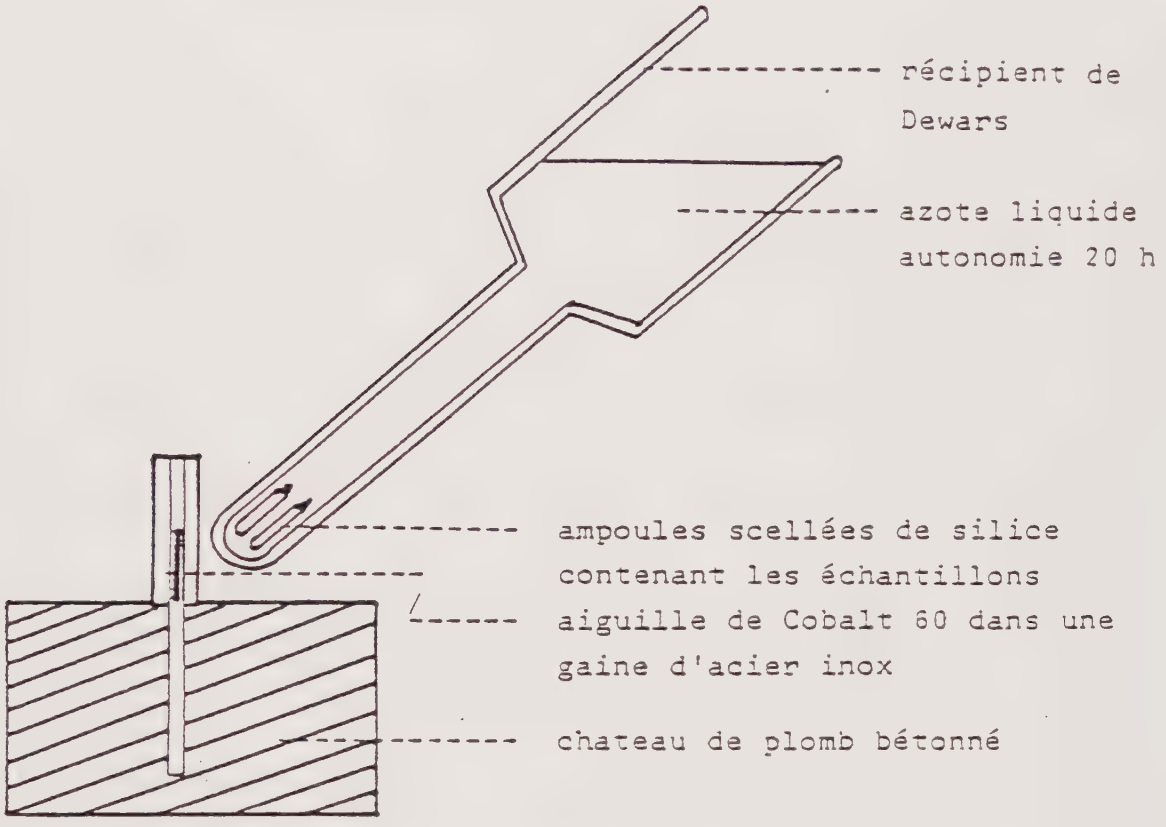
SYSTEME	TRAITEMENT Rec	Cycle	TEMPS irrad. (norm)	PYROPHOSPHATE éch.	témoin	AUTRES PRODUITS éch.	témoin
KH_2PO_4 50mM pH 6 eau						xxxxx	échantillons non dégazés (mais volume mort faible)
	A50	20°C	2h	465			
	A50	77K/T_o	2h	40	I30		
	A50	palier/ 77K/T_o	2h	880			
KH_2PO_4 50mM pH 6 eau/gly 50/50						xxxxx	idem
	A50	20°C	2h	530	94	II00	glycérophosphate?
	A50	77K/T_o	2h	2220		(trempe: état amorphe?)	
	A50	palier/ 77K/T_o	2h	75			
KH_2PO_4 50 mM + $MgCl_2$ I00mM pH 6 eau/gly 50/50						xxxxx	idem
	A50	20°C	2x2h	7I (faible)			
	A50	77K	2x2h	0			
	A50	20°C	4 + 6h	(84 328	24	72	glycérophosphate?
KH_2PO_4 50mM pH 6 eau/gly 50/50	A50	20°C	I8h50	pb de séparation			
	A50	77K	I7h50	idem/formation d'une espèce colorée en violet			
KH_2PO_4 60mM pH 6 eau/gly 50/50	A50	20°C	IhI5	I47	40		
	A50	77K	IhI5	40			
KH_2PO_4 I20mM pH 6 eau/gly 50/50	Q 4	20°C	3h	II20	5I5	non dégazé	
	Q 4	20°C	3h	I7700		dégazé et scellé sous vide	
	Q 4	77K	3h	555		non dégazé	
KH_2PO_4 I20 mM eau/DMSO 50/50				rien			
KH_2PO_4 eau/gly 50/50	+ ($MgSO_4$ + $MnSO_4$) 0,2mM			rien			
	+ $FeCl_3$ 0,ImM			rien			
KH_2PO_4 I00mM + $MgCl_2$ I00mM eau/gly 50/50	Q 4	77K	I5h	I96	59		

TABLEAU I (suite)

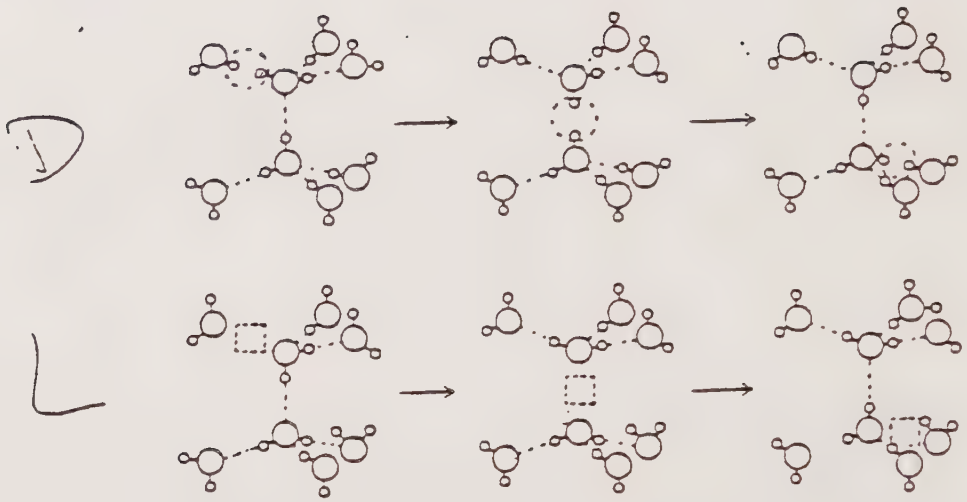
EXPERIENCES DE PHOSPHORYLATION INDUITE PAR IRRADIATION GAMMA

SYSTEME	TRAITEMENT Rec	Cycle	TEMPS irrad	PYROPHOSPHATE éch.	témoin	AUTRES PRODUITS éch.	témoin	(et/ou remarques)
KH_2PO_4 IOOmM pH 6 eau/gly 50/50	Q 3	77 K/95°	I5h	I227	50	glycérophosphate? 988	0	
idem+$MgCl_2$ IOOmM	Q 3	77K/80°	I5h	II800	26	glycérophosphate? I300		
						polyphosphate? II80	40	
KH_2PO_4 IOOmM + ADP IOOmM pH 6 eau/gly 50/50	Q 3	77K/95°C	I5h	II80	I25			
KH_2PO_4 IOOmM pH 6 eau/gly 40/60	Q 3	77K/95°C	I5h	II80	I25	glycérophosphate? 484	0	
idem+ADP IOOmM	Q 3	77K/95°C	I5h	I705	2I0	glycérophosphate? 387	⊠	
						ATP 272	300	
KH_2PO_4 IOOmM pH 8 eau/gly 40/60	Q 3	77K/95°C	I5h	666	non fait			
	Q 3	77K/20°C	I5h	non fait	58 I08	glycérophosphate?		
idem pH8	Q 3	77K/95°C	I5h	I6370	2II5	3742		
idem pH5	Q 3	77K/95°C	I5h	II8 ± ?	943		± ?	9790
KH_2PO_4 IOOmM pH8 eau/EtOH 60/40	Q 3	77K/95°C	I5h	II2I	I87			
idem+ADP25mM +$MgCl_2$ 50mM	Q 3	77K/95°C	I5h	8056	2763	ADP 223		22I
						ATP I86		I48
idem	Q 3	77K/95°C	I5h/9h I5h	repos/ 5940	3690	ADP 208		I55
						ATP I70		I73
KH_2PO_4 IOOmM pH8	Q 3	77K/95°C	I5h	II2I				
			I5h/9h I5h	repos/ 5750	I87			
idem+ADP 25mM +$MgCl_2$ 5mM	Q 3	77K/95°C	I5h	8056	(2763 3687	ADP 223		(222 I73
						ATP I86		(I48 I35
	Q 3	77K/95°C	I5h/9h I5h	repos/ 5940		ADP:I70 ATP:298		

Figure 1:DISPOSITIF D'IRRADIATION GAMMA DES AMPOULES SCELLEES A 77 K



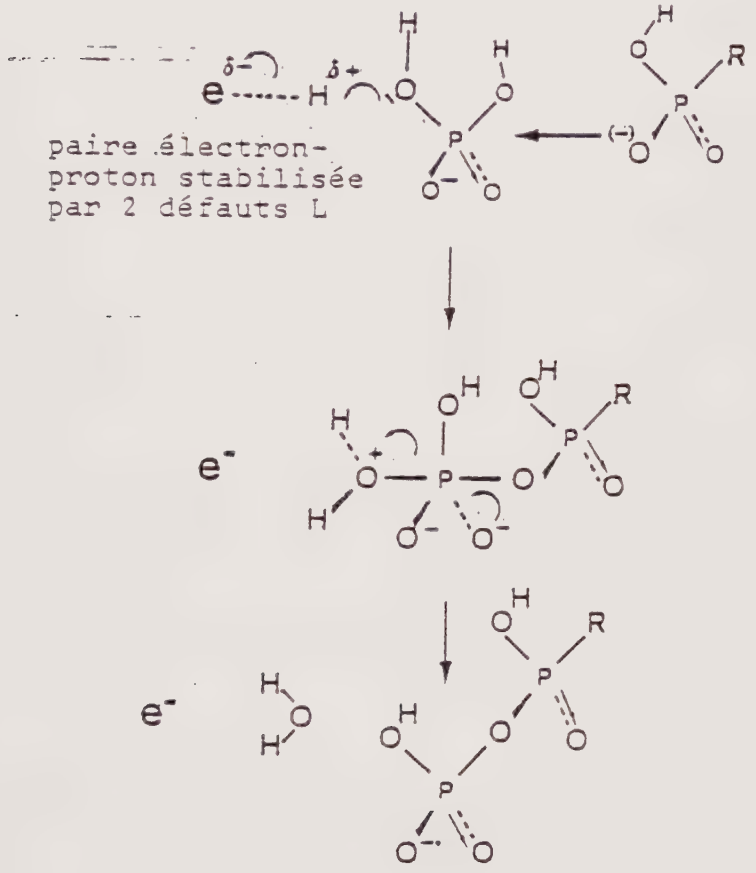
Au repos,l'aiguille de ^{60}Co est isolée dans son chateau de plomb bétonné.Un dispositif de levage actionné par un circuit d'air comprimé,non représenté ici,permet de l'amener à la position représentée ci dessus.



Orientational defects, or Bjerrum faults /13/. The mismatch at the top is known as a D fault, the one at the bottom as an L fault. The migration of either produces rotations of molecules in its path

Figure 2.

MECANISME DE PHOSPHORYLATION PAR LA PAIRE ELECTRON-PROTON



Bibliographie 3.

Eau vitreuse.

1)P.Brügeller,E.Mayer;Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions;Nature Vol 288;11/12/1980;559-571

2)E.Mayer,P.Brüggeller;Vitrificationof pure liquid water by high pressure jet freezing; Nature;Vol 298;19/08/1982;715-718.

Système aqueux binaires et ternaires.

3)P.Boutron,A.Kaufmann;Métastables states in the system water-éthanol. Existence of a second hydrate;curious properties of both hydrates; J.Chem.Phys. 68(11);1/06/1978;5032-5041

4)P.Boutron;A.Kaufmann;Stability of the amorphous state in the system Water-Glycérol-Diméthylsulfoxyde;Cryobiology 15;93-108(1978)

5)P.Boutron;A.Kaufmann;Stability of the amorphous state in the system Water-1,2 Propanediol;Cryobiology 16,557-568(1979)

6)P.Boutron;A.Kaufmann;Nguyen Van Dang;Maximum in the Stability of the Amorphous State in the System Water-Glycérol-Ethanol;Cryobiology 16 372-389(1979).

7)P.Boutron;A.Kaufmann;Stability of the Amorphous State in the System Water-Glycérol-Ethylène glycol;Cryobiology 16,83-89(1979).

Radiolyse de phosphates.

8)G.Grabner,N.Getoff,F.Schwörer;Pulsradiolyse von H_3PO_4,$H_2PO_4^-$,HPO_4^{2-} und $P_2O_7^{2-}$ in wässriger Lösung -1 Geschwindigkeitkonstanten der Reaktionen mit den Primärprodukten der Wasser radiolyse;Int.J.Radiat.Phys.Chem. 1973;Vol 5;393-403

9) idem;-2 Spektren und Kinetik der Zwischenprodukte; idem ;405-417

10)J.R.Huber;E.Hayon;Flash Photolysis in the Vacuum Ultraviolet Region of the Phosphate Anions $H_2PO_4^-$,HPO_4^{2-},and $P_2O_7^{4-}$ in Aqueous Solutions; J.Phys.Chem.;Vol 72;N°11;Oct 1968;3820-3827.

4 - L'EFFET PHOTOTHERMODIELECTRIQUE DANS LES MICELLES INVERSES D'AOT*

Introduction

Bienque de nombreuses études chimiques et certaines études physiques aient été consacrées aux micelles inverses formées par l'AOT(di 2 éthyl-hexyl succinyl-sulfonat de sodium),les propriétés dynamiques et thermodynamiques de ces systèmes n'ont pas encore fait l'objet d'une étude systématique,en raison du caractère inapproprié des techniques antérieures et de la nouveauté de ce sujet d'investigation.
L'exploitation de l'effet photo-thermodielectrique,rendue possible par la création du spectromètre photodiélectrique à multiplication de fréquence,permet de combler cette lacune:
Les paramètres thermodynamiques(ΔH_o et ΔS_o)de l'équilibre entre micelle et surfactant monomère ont été determinés dans le domaine thermique d'existence de ces micelles (-5°C à + 40°C),en faisant varier le rapport molaire eau/surfactant R:
lorsque R varie de 1 à 19,l'extraction d'une molécule de surfactant hydraté conduit à la rupture d'un nombre croissant de liaisons hydrogène(de 1 pour R≤ 3 à 4 pour R=19),,la variation d'enthalpie associée à la rupture de chaque liaison étant voisine de + 4kcal/mole.
L'étude cinétique met en évidence l'existence de trois temps de relaxation(le 3ème n'étant plus observable lorsque la concentration totale de surfactant atteint 0,3M):
le premier temps,inférieur à 1,2 µs pour toutes les solutions,permet de donner une limite inférieure aux constantes de vitesse d'extraction k_1 et d'insertion k_2 d'une molécule de surfactant: $k_1 \geq 4\ 10^5\ s^{-1}$ et $k_2 \geq 10^7\ l.mole^{-1}.s^{-1}$

Le second temps de relaxation est associé au mécanisme,dont les détails ne peuvent être encore analysés,conduisant à l'augmentation du nombre d'aggrégation n(nombre de molécules de surfactant par micelle) avec la température:ce mécanisme est du premier ordre par rapport à la concentration en micelles,et ne fait donc pas intervenir des collisions micelle-micelle.
Le troisième temps,observé seulement aux faibles concentrations en surfactant donc en micelle,pourrait être associé à de telles collisions.

Cette introduction constitue un résumé de l'article qui suit. Il est subdivisé en quatre parties dont la seconde,partie technique, n'est pas mentionnée dans la table des matières du fait qu'elle constitue un résumé de la première partie de cette thèse.

* AOT = di 2 éthyl-hexyl succinyl-sulfonate de sodium (ou autre métal)

DIELECTRIC PROPERTIES OF REVERSED MICELLES OF AOT

Part. 1 (Dynamical and thermodynamical properties of ternary systems)

ANITOFF O.E., PILENI M.P., FUROIS J.M.

Centre d'Etudes Nucléaires de SACLAY - DPC/SCM - 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX -

To be submitted to the Review of Colloïd and Interface Science

INTRODUCTION

Reversed micelles, which form spontaneously when a variable quantity of water is dissolved in a benzene or isooctane solution of Aerosol O.T., have been the subject of many recent physical investigations(1,2,3,3',4).
The dielectric properties of a related surfactant, aerosol A.Y., have been described(
The measurements, in this latter case, were carried out at a rather high concentratio
of surfactant(1 M) and strong perturbations due to intermicellar interaction were therefore expected.
Further investigation at lower concentrations seemed worthwhile.

From the standpoint of the biophysicist, inverted micelles provide a practical model of biological structures containing a restricted internal water-pool.
Bulk(ordinary) water is known to consist in long (100 to 1000 Å) chains of hydroge
bonded monomers .They have nevertheless only a dynamical existence : it is well known (5) that only one relaxation time can be observed in the radio-frequency dielectric spectrum of bulk water (whereas up to three relaxation times are observed in non branched aliphatic alcohols-7).

Apart from the normal dispersion frequency of bulk water(17 GHz at 20°C), it is kno
for thirty years that in an aqueous solution of protein or amino-acids, a new disper
appears in the 100MHz - 1GHz range(the δ dispersion), which cannot be attributed to the Debye relaxation of the protein or amino-acid itself(e.g. the Debye relaxation frequency of haemoglobin is only 1MHz at 20°C): this new dispersion is usually(8) attributed to the modified water of the solute solvation shell, and such a modified water is expected to play an essential role in biological systems, since almost all the water contained in a living tissue is actually an interfacial water(lying withi
50 Å of a proteic or lipo-proteic molecule).(9,10).

The study of the dielectric properties of modified water in aqueous solutions is very unpractical, since there is always a large background of non modified water (it has nevertheless been recently possible to resolve the δ dispersion into two components:11).
Inverted micelles should therefore provide the remarkable opportunity of making pure modified water, with a continuously variable pool size between 0 and 100 Å. This opportunity seems to have not been exploited till now.

There is a further connection between biophysics and inverted micelles:
in all living systems, energy conversion takes place in highly organized heterogeneous systems called membranes (conversion of the photonic energy of light into chemical energy in the thylakoïd membran of green plants, conversion of chemical energy into mechanical energy in muscular fibre)
In all cases, it is obvious that the electrical proterties of the membrane play an essential role (reminding that the so called "chemical energy" arises from nothing but electro-magnetical interaction), and a few theorists have attempted to unify the theory of electrical processes underlying such energy conversions(12) or have even predicted new mechanisms for the long range interaction in living systems(13,14)
These theories cannot be checked however without the use of new experimental techniques, since they predict interaction betweeen an external perturbating agent (such as light in phtosynthetic systems or models) and the bulk (non resonant) magnetic and dielectric properties of matter, the study of which has been very neglected till now in favour of the more specific resonant spectroscopic techniques.
The problem arises from the fact that resonant techniques (RMN, IR-Raman etc...) are very specific of a particular atom or molecule, but far less sensitive to the interactions in which this atom or molecule is involved, whereas non resonant techniques could detect some collectives properties of matter, and especially those which could be specific of living systems.
Actually, even collective resonant interaction has been predicted in the second theory cited above.

A biological membrane can be represented as a low permitivity sheet of lipoproteins (dielectric constant about 2-3 in the MHz range), with polar heads dipping into two aqueous phases (one internal and the other external) of high permitivity (about 80 in the MHz range). Although the dielectric permitivity of mater depends very much on the frequency of analysis (due to the dispersion phenomena), it is reasonable to refer to that which is measured in the MHz-GHz range, since the transfer of electrical charges accross membranes (thickness: 30 to 100Å) occurs in the nanosecond- picosecond time range (this point will be discussed further at the end of this paper).

The first important point is that since the long range coherent interaction between polar macromolecules predicted by Fröhlich(13,14) rests upon the strong dielectric dispersion occuring in biological systems,the study of the dielectric properties of structures such as the inverted micelles,in which many parameters can be varied in order to mimic some aspects of biomembranes,should provide a good st arting point Moreover,an important problem in photochemistry is to succeed in stabilizing charged species formed through photoionization:till now,only nature has succeeded in resolvi this problem,by performing charge separation in a complicated array of pigments and charge carriers embeded into the thylokoïd membrane and next by trapping the charged species into specific sites of the membrane(this process is revealed by the numerous studies of long time range luminescence in chloroplasts)and also into charge relays situated at the interfaces(inner and outer) of the membrane and the aqueous phases, where they are available to drive the chemical reactions of photosynthesis.
In this later case,the back reaction(recombination of charged species)is prevented by their high energy of solvation outside the membrane:or an ion of charge e and radius r jumping from one phase of dielectric permitivity ε_1 to another phase of diel. perm. ε_2,the change in solvation energy is given by the Born formula:

$$\Delta E = e^2/(8\pi\varepsilon_0 r)\ (1/\varepsilon_2 - 1/\varepsilon_1)$$

for example with $e = 1.6\ 10^{-19}$C; r=2Å; ε_1=3; ε_2=80: $\Delta E = -$,85 10^{-19} J = - 1,15 eV
It should be recalled here that the dielectric permitivities that must be used in the above formulas are the transient permitivities that the charged species"sees" during its transfer from one phase to another:in bulk water,the transient permitivit remains close to 80 even in the picosecond time range,since the dipolar orientational time for bulk water is 6 ps at 20°C,as shown by the observed dispersion frequency of 17 GHz.
For modified water,the orientational time should be 10 to 100 time larger,so that unless a very efficient trapping site is available in the aqueous phase to chemicall bind the charged species as soon as it is formed(such as a specific enzyme,in biolog cal system),the stabilizing Born energy may be unsufficient to prevent the back transfer.
For example,assuming that a species M is photionized at a constant rate k_1 and converted into M + and a solvated electron,which then reduces Q at a rate k_2,and assuming that the back reaction occurs at a rate k_{-1} which depends only on the solvation energy of M+ and e-:

$$M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} M^+ + e^- \quad ; e^- + Q \xrightarrow{k_2} Q^- \quad ; \text{then: } d(Q^-)/dT = (k_1(M) - k_2(Q))(k_2(Q)/k_{-1}(M^+$$

$$k_{-1} = k' \exp(\Delta G / kT) \quad \text{with } \Delta G = \Delta E \propto 1/\varepsilon_2 - 1/\varepsilon_1$$

Thus, if the back reaction occurs in the nanosecond-subnanosecond time range and one takes for the transient permitivity of modified water that of bulk water above the dipolar dispersion frequency(e.g. $\varepsilon_i = 4,5$), the back transfer should be B time faster in modified water than in ordinary water, with:

$B = \exp(1/\varepsilon'_2 - 1/\varepsilon_2)(K/kT)$ with $K = (e^2/8\pi\varepsilon_o)(1/r_{M^+} + 1/r_{e^-})$

Thus with $\varepsilon_2 = 80$; $\varepsilon'_2 = 4,5$; $r_{M^+} = 3\text{Å}$; $r_{e^-} = 2\text{Å}$:

$B = 10^{21}$!

While the numerical example given above is certainly exagerated, it may explain at least partly while so little success has been gained till now in performing durable charge separation in micellar systems.
Anyhow, it provides a very good reason for investigating the transient dielectric properties of micellar and inverted micellar systems.

Thermodynamical and kinetical information is extracted from the temperature dependence of the dielectric constant of inverted micelles at a frequency(10 to 14 MHz) which avoids any contribution either from the whole micelle (the dispersion frequency of which, if it exists that is if the micelle possessa global dipole moment, would be in the MHz range) or from the change in the dispersion frequency of the internal water(above 100 MHz, even if it is strongly modified).

In particular, kinetical information is extracted from the time dependence(resolution 1.2 microsecond) of the dielectric constant change resulting from a laser induced temperature jump(exclusive technique, involving a patented apparatus).

Experimental part

Aerosol O.T. solutions in isooctane were prepared according to the procedure described in (15)
Solutions of known water to surfactant ratio (R) were obtained by dissolving a kwown weight of water (determined by a calibrated microsyringe) into a constant volume of 0,I molar AOT.

The dielectric constant of these solutions were obtained by recording the frequency of oscillation of a radio-frequenc oscillator, the tank capacitor of which contains the sample to be investigated.
The principle of operation and some other applications of our frequency multiplication/automatic/photodielectric spectrometer have been described elsewhere (19,20,21).
In short, the temperature of the sample can be varied continuously between 77°K and 300°K, and the measurement can even be carried out at liquid helium temperature (4°K)
In the present experiment, the temperature range was restricte to the stability domain of liquid micelles (-5 to 40°C).
Apart from simple measurements of the dielectric constant as a function of temperature, in which our system is superior to conventionnal manually balanced bridges (higher resolution due to better stability and continuous recording), the sample can be submitted to a laser flash, through a glass, quartz or lithium fluoride window.
This flash consists in either I,2 or 3 pulses of about 0.5 joule at 694 nm (ruby), with a duration of 80ns each and following each other within 50 to I00 µS (through passive saturating absorbent Q-switching, the number of pulses depending upo the loading voltage of the flashtube's capacitors), or a continuous train of pulses of 350 µS duration and 4 joules total energy.
In the passive Q-switch pulsed mode, the laser's frequency can also be doubled by mean of a KDP crystal.
In these cases, the light induced dielectric constant change

resulting either from a true photodielectric effect or from a thermodielectric effect due to the laser induced T-jump can be recorded as a function of time(24).
The maximum time resolution is I.2 microsecond, and the sensitivity $\Delta\varepsilon$ is linked to the measurement time Δt according to: $\Delta t \cdot \Delta\varepsilon = 10^{-10}$ s
The factors which determine the fundamental response time of the oscillator's frequency to a change in the real part of the dielectric constant of the sample are described elsewhere (I2).
However, preliminary experiments having shown that the imaginary part of the dielectric constant of these samples at I0 MHz is far from negligible, it is necessary to write the equations of the oscillator, in order to determine which information is carried by its frequency.

The tank circuit (figure I) consists in a high stability coil (wound on alumina) L, taped at a N turn fraction from the earth end, in parallel with capacitor C_2 (which includes any parasiti terms and is determined experimentally) and capacitor C_I which contains the sample to be investigated.
The amplifying element is a low noise J-FET transistor (2N44I6), operating in the common drain mode, the gate of which is coupled to the tank circuit through C_c and loaded by R_g, and the source of which returns to the inductor's tap.
Rg is neglected with respect to the dielectric loss due to the sample (and could anyhow be taken into account easily), and the réactive parasitic terms are included into C_2 .
The field effect transistor can be modellised to a good aproximation (at these frequencies) as a voltage controlled current generator, the transconductance $g_{cs}(V)$ of which diminues as an oscillating voltage V builds up in the tank circuit, due to the rectifier characteristic of the gate-source junction (therefore providing the limiter action required by any oscillator, with a time constant $\tau \sim R_g C_c$).
According to figure 2, this system can be represented by the equivalent scheme, in which the capacitors C_2 and $C_I \times \varepsilon^*$ (ε^* being the complex permittivity of the sample) have been replaced by the equivalent resistor R and parallel capacitor C , given by:

$$C = \varepsilon' C_1 + C_2 \qquad \text{and} \qquad R = \frac{1}{2\pi F \varepsilon'' C_1}$$

with $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$

One gets, according to figure 2:

I) $i_I + i_2 + i_3 = 0$; 2) $i_4 = V\, g(V)\,(I - N)$; 3) $V = d\,\mathcal{Q}/dt = L(di_I/dt + N^2 di_4/dt)$

4) $dV/dt = i_2/C$; 5) $V = R\, i_3$

Thus:

$$V = - LC\, d^2V/dt^2 + L\,(N^2(I-N)g(V) - I/R)\,dV/dt$$

If, before oscillation starts, the condition

$$N^2(I-N)g(0) \geqslant I/R$$

is satisfied, oscillation can start . and within the limiting time τ the second member of the differential équation cancels out. .

The equation reduces then to the harmonic oscillators equation, of pulsation: $\omega = I/\sqrt{LC}$

Therefore, after the limiting time τ (following the oscillator's turn on or following an externally induced perturbation in the dielectric constant of the sample, such as that which is laser induced in our experiment the oscillator frequency depends only on the real part of the dielectric constant of the sample, according to:

$$F = I/(2\pi\,(L(\varepsilon' C_I + C_2))^{1/2})$$

in so far as the oscillation condition mentionned above is satisfied.

Therefore, this condition becomes:

$$I/R = 2\,F\varepsilon'' C_I \leqslant g(0)_{max}(N^2\,(I - N))$$

with $\max(N^2(I-N)) = 4/27$

(actually, at such a high N ratio-N=2/3-, the loading impedance of the JFET transistor is no more low enough to fully justify the use of the current generator model, and the following oscillation condition gives only the order . of magnitude allowed for ε'')

Thus: $\varepsilon'' \leqslant 4/27\; g(0)\; (L(\varepsilon' C_I + C_2))^{I/2}/C_I$

Although devices with higher g(0) could be employed to extend the permitted range of ε'', problems would arise from the excess phase noise of the oscillator, which would prevent any proper operation of the frequency multiplication chain (problems of this kind effectively occur in our experiments, and prevent the measurement of any photodielectric effect in certain solutions, although the oscillation condition is satisfied).

The actual values of the parameters in our apparatus are:
C_1 = 0.9 pF ; C_2 = 6 pF ; L = 6.7 uH ; g(0) = 5 mA/V ; $\tau \sim 0{,}8\,\mu s$

The acquisition of data and further treatment were performed by mean of a Sinclair ZX81 microcomputer, fitted with a 16 RAM module, a specially designed bus extender and a specia ly designed interface allowing graphs to be drawn on an S 200 analog X Y plotter, with a resolution of 256 x 256 points.

2.Experimental results.Static investigations.

0.1 molar solutions of AOT/isooctane at different values of the water to surfactant molar ratio(0 to 39) were investigated between -5 and 40°C.

The real part of the dielectric constant near 10 MHz was recorded as a function of temperature.The results are summarized on figure 3.

Equivalent radii for the micelles (which are supposed to be spherical) were extracted from ref. 3' ; the dispersion frequencies which could be expected for the dipolar contribution of the whole micelle were calculated according to the well know Debye formula (table I). Below R = 6 (which correspond to the usual hydratation coordinence of Na^+), it is not clear wether the micelle are really spherical.

There are two further restrictions on the domain of observation of true micelles:
1)at low temperatures,for values of the water to surfactant molar ratio(R) above 18,there is a threshold temperature below which an asymptotic increase in the Stockes radius of the micelle occurs:according to the datas of Zulauf and Eicke(3'), the threshold temperature is 18°C for R above 30 and decreases to 10°C for R = 24. This is probably an indication of a transition from a micellar solution to an emulsion formed of larger dropplets.
Indeed,in our experiments,the micellar solutions become strongly opalescent below the threshold temperature,and thus the dropplets become larger than the wavelenghth of light (Stockes radius $\geqslant$ 200 nm).
No discontinuity is observed on the dielectric constant curves,which shows that the shape of the dropplets does not change,and that there is no phenomenon such as phase inversion or separation:
The dielectric properties of heterogeneous systems (16, 17, 18) have lead to much theoretical work. The theoretical formulas that have been proposed do not require to take into account the radius of the dispersed phase, and this has been verified experimentally.

One of the most frequently used formulas is that of Rayleigh-Wiener for sphrecial particles,which relates the permitivity ε_m of a dispersion to those of the continuou medium,ε_1,and of the dispersed medium ε_2,the volumic fraction of which is ζ :

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_1}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_1} = \zeta \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}$$

Apart from the volumic fraction of the dispersed phase(which is constant in our measurements),the dielectric constant of a dispersion is modified by:
-an inversion of phases(since the continuous and dispersed phases do not play a symmetrical role in the Rayleigh-Wiener formula;that point has been verified experimentally).
-a change in the shape of the dispersed phase.
For example,there is another Rayleigh formula for a dispersion of ellipsoïds:

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_1}{\varepsilon_m + \varepsilon_1} = \zeta \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}$$

Since no discontinuity is observed in our measurements at the lower critical temperature,none of these two phenomena occur.

2)At high temperatures(about 40°C) and for high R ratios(above 35),another transition occurs,leading according to Eicke and Markovic(3) to lyotropic mesophases. According to these authors,such a transition is chracterized by a very fast increase in the specific conductivity of the solution.
Since an increase in conductivity σ' is equivalent to an increase in the imaginary part of the dielectric constant ,this ultimatly prevents the oscillating condition in our oscillator from being fulfilled,and our oscillator stops.
The maximum conductivity achieved is thus given by:

$$\frac{\sigma'}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon'' = (4/27)\ g(0)\ \sqrt{L(\varepsilon' C_1 + C_2)}\ /C_1 \quad \text{with } \omega = 1/\sqrt{(L(\varepsilon' C_1 + C_2)}$$

$$\text{Thus} \quad \sigma' = (4/27)\ g(0)\ \varepsilon_0/C_1 \quad + \varepsilon_0 \varepsilon''\ /\sqrt{(L(\varepsilon' C_1 + C_2))}$$

But since ε'' is not determined in our measurements,no further information can be obtained.

When lowering the temperature below that upper critical point,our oscillator starts again,which shows that the transition from a micellar solution to lyotropic mesophase is reversible.

3.Discussion and interpretation of the static results.

For all solutions(except R=0),the real part of the dielectric constant increases with temperature.
For a simple polar dielectric(involving no chemical equilibrium),the dielectric constant always decreases with temperature,unless the frequency of analysis is just above the dipolar dispersion frequency of the system(in this case,the dielectric constant increases with temperature due to the increase in that dispersion frequency, and thus to the increase in the dipolar contribution to the dielectric polarization of the medium).

However,it is easy to prove that there is no contribution from the whole micelle to dielectric constant that we measure at 10 - 14 MHz:
-from the known Stockes radii(given in 3'),using the Debye formula,it is possible to calculate the rotationnal frequencies of the whole micelles(table I):
for $R \geqslant 18$,these rotationnal frequencies are to low to bring any contribution at 10 MH
Moreover,due to the increase in the Stockes radius with temperature,such a contributi

would be negative,which is not observed.

for $R \leqslant 5$,if the micelles were polar,there would be a strong contribution to the

dielectric constant from the surfactant dipoles.
This is not the case since the dielectric constant calculated for a simple mixture of isooctane and water using Rayleigh-Wiener formula is within 5% of our results at 0°C.

It is therefore clear that the micelles possess always a symetry of revolution,wich leads the individual dipoles of the surfactant molecules to cancel out.
This conclusion is supported by the fact that inverted micelles are described as spheres or ellipsoïds.

Since the contribution of water to the dielectric constant at 10 MHz can be entirely accounted for by using the Rayleigh-Wiener formula(and this is also true for its contribution to the index of refraction which,within experimental errors,decreases linearly as the volumic fraction of water increases:table),no special mechanism, such as an increase with temperature of the dispersion frequency of a very strongly bounded water,can be invoked.

Thus,the simpler model remaining to explain the strong positive temperature coefficient of the dielectric constant of inverted micelles is the dis placement of an equilibrium involving a small highly polar species.
The most reasonable candidate for that species is obviously the hydrated surfactant monomer S_{H_2O} ,which is present in micellar solution at a concentration which is the micellar critical concentration:

$$M_n \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} M_{n-1} + S_{H_2O}$$

M_n being a non polar micelle formed by n monomers and M_{n-1} a micelle which has been deprivated of one surfactant molecule(and it is unlikely that any further deprivated form of micelle exists,since these inverted micelles have been shown to be monodisperse:3').

Kinetical studies further support this model(see next chapter),although it will have to be modified to take into account the change in the number of aggregation n for R above 10.

The increase in the real part of the dielectric constant vs temperature is thus attributed to an increase in the equilibrium concentration of S_{H_2O} ,the dipole moment of which should be of the order of 10-15 Debye(typical for such ion pairs).

This equilibrium is submitted to the van t'Hoff equation:

$K = k_1/k_2 = (M_{n-1})(S_{H_2O})/(M_n)$

with: $n\,(M_n) + (n-1)(M_{n-1}) + (S_{H_2O}) = C_o = 0{,}1$ M

and: $(M_{n-1}) = (S_{H_2O})$ since the micelles are monodisperse.

Thus: (1) $K = n\,(S_{H_2O})^2 / (C_o - n(S_{H_2O}))$

n can be deduced from the table 2 (result of polynomial regression on the datas of ref 3') by assuming that $n(0,0) = 15$:
since the micelle is described as a radial distribution of surfactant molecules on the surface of a spherical or ellipsoïdal water core, the number n is proportionnal to the square of the hydrodynamic radius R_H (except at high temperatures and R ratios, which will not be analyzed here).
Thus: (2) $n(R,t) = 15\,((A(R) + B(R)\,t + C(R)\,t^2)/(20{,}53))^2$

Neglecting the small negative contribution of water (the dielectric constant decreases as the temperature increases), the contribution of the monomer S_{H_2O} of dipole moment μ to the dielectric constant is, using a Lorentz internal field:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{\varepsilon(o)-1}{\varepsilon(o)+2} + \frac{4\Pi}{3}\,\frac{Nu^2}{3kT}$$

where N is the number of surfactant monomer per cubic centimeter μ its dipole moment in CGS units, and ε (o) is the dielectric permettivitie extrapoled at low temperature

From equations (1), (2) and (3) and with the datas (R,t) presented on figure 3, it is possible to determine K(R,t) and thus the free enthalpy change $\Delta G_o(R,t)$ associated with this reaction (extraction of one hydrated surfactant molecule from one micellar unit) according to : $\Delta G_o = -RT \ln K$
Numerical investigation on equation (1) with the experimental datas shows that the value obtained for ΔG_o is insensitive to the exact dipole moment of the monomer: values between 5 and 20 Debye (the typical dipole moment of ion pairs being 10-15 D) leads only to a 10% change on the value of ΔG_o.
Computations were therefore carried out using $\mu = 10$ Debye.

The results are shown on figure 4 :

since $\Delta G_o = \Delta H_o - T\Delta S_o$

it is possible to separate the values of the enthalpy and entropy changes:

At temperatures below 10°C, there is a sharp increase in the free enthalpy change, which can be attributed to the contribution of another mechanism, probably related to the transition that occurs below the lower critical point: these results were therefore not taken into account.

For R = "0" and 3, for t = 10 to 40°C, ΔG_o remains close to + 4 kcal/mole.
Thus $\Delta H_o(0) = \Delta H_o(3) = + 4$ kcal and $\Delta S_o(0) = \Delta S_o(3) = 0$

This enthalpy change is of the order of a medium hydrogen bond and supports the view that the extraction of one hydrated surfactant molecule requires the breaking of one hydrogen bond, in which its water part was involved in the micellar core.

The others results are listed in table 4:
since there is obviously some experimental dispersion, the calculated enthalpy and entropy changes were averaged on two successive values of the water to surfactant molar r . Due to the large entropy change for R above 3, it is also possible to calculate the theoretical critical temperature above wich the micelle becomes unstable

A simple interpretation of these results is that as R increases, the extraction of one hydrated surfactant molecule requires the breaking of an increasing number of hydrogen bond: one below R=3, two below R =7; three below R =11, four below R=15 ... However, for R above 15, the mechanism which leads to the strong dependence of the number of surfactant molecules per micelle (as shown by the fast change in the Stockes radius observed by Ecke and Zulauf) must also be taken into account. This will be done in the next chapter.

A further point is that although the calculated critical temperature is of no practical significance for R below 15, it may explain the instability (transition to lyotropi mesophases) of micelles at higher R ratios.

4.Dynamical investigations.

Dynamical investigations were carried out using our original photodielectr spectrometer,which is described elsewhere(2I).

In these experiments,solutions of 0,I and 0,3 molar AOT containing a variable amount of water were submitted to ruby laser pulses of 0,5 joule,which induced temperature jumps within I00 ns.

The change in the dielectric constant of the solutions were recorded digitally with a maximum time resolution of I,2 us.

The rise time of our apparatus is shorter than this value.

Since our apparatus has a restricted linearity range(corresponding a maximum dielectric constant change of about 4 $I0^{-4}$),the energy of the laser pulses was adjusted by means of neutral filters of calibrated optical density in order not to saturate it.

The solutions of micelles are apparently transparent in the visible range, but there is always a small residual absorbancy at 694 nm(of the order of I% to 5% for a light path of I cm) due to residual impureties and to overtones of the infra-red absorbtion bands of water).

Since the temperature coefficient of micellar solutions is of the order of + I% per degree(of 0,I M solutions,at R values of 9 to 20)(figure 3), the dielectric constant change induced by a single laser pulse of 0.5 J is,for a sample heat capacity of about I J K^{-I}:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon/\Delta t \;.\; C \;.\; A \;.\; E$$

thus,with E = 0,5 Joule;A =5% ;C = I JK^{-I} ; $\Delta\varepsilon/\Delta t$ = + 0,0I K^{-I}

$\Delta\varepsilon$ =2,5 $I0^{-4}$ corresponding to a Δt of + 25 $I0^{-3}$ °C

This shows the exceptionnal sensitivity of our new T-jump technique;which avoids the problems of ordinary photometric T-jump (requirement of a high Δt,typically I to I0°C,which leads to cavitation phenomena due to the mechanical shockwave induced by the fast heating of a liquid at constant volume and prevents any measurement in the microsecond time range).

Some examples of the recordings are displayed on figures 5 to 10.

The faster relaxation time, τ_1,is always shorter than the maximum time resplution of our apparatus.

According to the theory of T-jump relaxation(22),it is related to the rate constants of the reaction of extraction of one surfactant monomer from one micellar unit:

$$M_n \underset{k_2}{\overset{k_I}{\rightleftharpoons}} M_{n-I} + S_{H_2O}$$

$$I/\tau_1 = k_2(\overline{(M_{n-I})} + \overline{(S_{H_2O})} + k_I = 2\,k_2\overline{(S_{H_2O})} + k_I$$

Taking into account $K = k_I/k_2 = e^{-\Delta G_o/RT} = n(S_{H_2O})^2/(C_o - n(S_{H_2O}))$:

$$(S_{H_2O}) = (K/2)\ (\sqrt{I+(4C_o/n\ K)}\ - I)$$

Thus: $I/\tau_1 = k_I\sqrt{I+ 4C_o/nK}$

Only a lower limit of the rate constant for the extraction/incorporation of a monomer into a micelle can be obtained with our present apparatus:

With $\Delta G_o \sim +$ 3kcal/mole ; $\tau_1 < I,2$ us ; $C_o = 0,I$ mole/litre

$k_I \geqslant 4\ IO^5\ s^{-I}$ and $k_2 \geqslant 6\ IO^7\ dm^3 mole^{-I} s^{-I}$

Limits of the same order of magnitude are obtained with the datas corresponding to the experiment summarized on figure I3:

$C_o = 0,3$ M; R = I5; t=40°C: $\Delta G_o = +$ I,5 kcal/mole and thus K = 82 IO^{-3} and S_H = 43 Å , thus n = 66 :

$k_I \geqslant 8\ IO^5\ s^{-I}$ and $k_2 \geqslant IO^7\ dm^3 mole^{-I} s^{-I}$

The exit rate limit is within the range of the known exit rate constants for direct micelles (IO^5 to $IO^6\ s^{-I}$ according to (22)), while the second rate constant limit is much lower than the expected value (IO^9 - IO^{IO} units).

In decimolar solutions, two others relaxation processes are observed (fig 5-8) in 0,3 molar solutions (refering to the total concentration of surfactant), only one further relaxation time is observed.

Assuming that the number of surfactant molecules in one micelle is not very sensitive to the total concentration of surfactant (which seems reasonable for inverted micelles since the electrostatic intermicellar interaction is much weaker than in the direct micelles, due to the absence of electrical charge on their outer surface), the ratio of the concentrations of micelles in two solution of different total concentration of surfactant C_I and C_2 , but in the same conditions (R and t), should be C_I/C_2 .

Thus, assuming that the relaxation time τ_2 is associated with the change in the number of aggregation of the micelle vs temperature:

$$M_n + (n'-n)\ S_{H_2O} \xrightarrow{k_3} M_{n'}$$

Since S_{H_2O} is a buffered reactant ((S_{H_2O}) = critical micellar concentration at R and t):

$$d(M_{n'})/d\vartheta = (k_3 (S_{H_2O})^{n'-n}_{R,t})\ (M_n)$$

Therefore, the reaction times τ_2^1 and τ_2^2 for two solutions in the same conditions should be related to the total concentrations of surfactant C_I and C_2

according to: $\tau_2^1 / \tau_2^2 = C / C$

Within experimental errors, this behaviour is effectively observed for R = IO:

for C_2 = 0,IM : τ_2^2 = 800 ± 50 µs at 2I°C; τ_2^2 = 200 ± 50 µs at 4I°C

for C_I = 0,3M : τ_2^1 = 250 ± 50 µs at 22°C; τ_2^1 = 50 ± 20 µs at 40°C

thus at 2I°C: τ_2^2 / τ_2^1 = 3,4 ± 0,9 ; at 40°C: τ_2^2 / τ_2^1 = 5 ± 3

Although these results are still rather crude (especially at 40°C), they show clearly that much kinetical information can be extracted from the photothermodielectric effect in inverted micelles.

The collection of more experimental results will be necessary in order to improve our knowledge of the kinetics of formation of inverted micelles. Nevertheless, it must be emphasized that almost no other technique can bring so much information (although photometric electrically induced T-jump experiments have been performed on direct micelles-2 -, that technique requires the introduction of a probe, which cannot be expected not to modify the structure of the micelle, and is anyhow unsuitable for inverted micelles since the electrical conductivitv of the solution is unsufficient; the drawback of photometric laser T-jump has already been signaled: induction of a mechanical shockwave leading to cavitation;

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to B. LEREBOUR PIGEONNIERE for her participation in this study.

References.

1)J.J. Rouvière;J.M. Couret;M. Lindheimer;J.L. Dejardin;R. Marrony;J. Chim Phys 1979,n°3,76,p 289-296

2) same as 1 + B. Brün;J Chim Phys;1979;n°2,76,p 297-301

3)H.F. Eicke;Z. Markovic;J Coll Interf Science;Vo; 79;n°1;Jan 1981,p 151-158

3')M. Zulauf;H.F. Eicke;J Phys Chem;vol 83;n°4;1979

4)K. Tamura;Z.A Schelly;J Am Cham Soc;1981;103;1013-1018

5)H.F. Eicke;J.C.W. Shepherd;Helv Chim Acta;vol 57;ē(1974);212;p 1951-1963

6)J.B. Hasted;Aqueous Dielectrics;Chapman and Hall;London;1973

7)S.K.Garg;C.P.Smyth;J Phys Chem;69;4;1965;p 1294-1304

8)J.C.W. Shepherd;E.H. Grant;Proc Roy Soc;A;307;1968;p 345-357

9)J.S. Clegg;W. Drost-Hansen;Phys Basis Electromagn Inter in Biol Systems;1977;121-1

10)R.Lumry;J Food Science;38;1973;p 744-755

11)C.G. Essex;M.S. Symonds;R.J. Sheppard;E.H. Grant;R. Lamote;F. Soetewey;M.Y. Rosseneu;H. Peeters;Phys Med Biol;1977a;22;1160

12)C Eyraud;L'actualité Chimique;Feb 1981 p 13-20;Mar 1981 p11-19;Apr 1981 p 9-15

13)H.Frōhlich;Int J of Quantum Chem;vol II;1968;p 641-649

14)H.Frōhlich;Physics Letters A;vol 39A;n°2;p 153-154

15)J.M. Furois;internal report and thesis;to be published.

16)M.Clausse;Encyclopedia of emulsion technology;vol 1;chapt 3;section C;Dekker; New York;1979

17)C. Grosse;Thèsis;Nancy;1976

18)J. Paletto:Thesis:Lyon:1972

19)O.E. Anitoff;J.P. Laicknam;CR Acad Sci Paris;286;1978;B;203-205

20)O.E. Anitoff;in Electrooptics and Dielectrics of macromolecules and colloids; Plenum Press;1979;393-398

21)O.E Anitoff:Thesis ; to be published.

22)G.G. Hammes;Techniques of chemistry;Vol VI;part II;p 71

23)J.K.Thomas;F.Grieser;M.Wong;Ber.Buns.Phys.Chem;82;1978;937-949

R=0	52MHz	56.5MHz	61MHz	65.4MHz	70MHz
R=3,5	22MHz	23.8MHz	25.6MHz	27.6MHz	29.6MHz
R=5	9.3MHz	10MHz	10.8MHz	11.6MHz	12.4MHz
R=9	7.1MHz	7.7MHz	8.3MHz	8.9MHz	9.5MHz
R=15	4.7MHz	4.9MHz	5, MHz	5.3MHz	5.5MHz
R=18	2.94MHz	2.9MHz	3MHz	3MHz	3MHz
R=24	2.3MHz	2.3MHz	2.2MHz	2MHz	1.9MHz
R=27	1.8MHz	1.7MHz	1.5MHz	1.3MHz	1.1MHz
R=30	820kHz	920kHz	1.03MHz	980kHz	740kHz
R=33	370kHz	380kHz	400kHz	370kHz	340kHz
R=38	300kHz	320kHz	320kHz	230kHz	190kHz
R=48	210kHz	220kHz	200kHz	160kHz	120kHz

TABLE 1.Calculated dispersion frequencies for AOT/H_2O /isoctane using the Debye formula;according to the hydrodynamic radii given in ref3'

$R_H(\AA) = A + B\ t + C\ t^2$ $\quad t = 0$ à $40°C$

$R\ (H_2O)/(AOT)$	A	B	C
0	20,5314	-0,2421	0,00295
3,5	28,4055	-0,2421	0,00295
5	32,3622	-0,04724	3 E-9
9	33,5236	0,1716	-0,00295
15	44,9016	-0,3957	0,00885
18	55,4133	-0,62	0,01476
24	60,9843	-0,7834	0,02165
27	71,8504	-1,4370	0,0374
30	121,85	-3,9370	0,0748
31,5	143,208	-4,5768	0,08366
33	131,102	-2,874	0,059
38	122,1457	-2,372	0,0639
45	110,531	-0,7185	0,0443

TABLE 2.Analytical expressions for the hydrodynamic radii.(from data ref3'

TABLE 3. Refractive index(n_D) of solution of inverted micelles

$n_D = O(R) - M(R).t$ $\quad t = 0°C$ to $40°C$

R	O(R)	M(R)
0	1.4028 $\pm$0.0005	-0.000438
3	1.4040	-0.000484
5	1.4031	-0.000459
7	1.4023	-0.000464
9	1.4020	-0.000458
11	1.4016	-0.000453
13	1.4018	-0.000464
15	1.4005	-0.000428
17	1.4011	-0.000454
19	1.4011	-0.000460
23	1.4009	-0.000459
27	1.4008	-0.000459
31	1.4000	-0.000454
35	1.3997	-0.000449
39	1.3991	-0.000435

Table 4. Thermodynamical parameters for the micelle-monomer equilibrium averaged over two successive values of the water ratio.

R ratio	enthalpy change	entropy change	upper critical temp.
0;3	+ 4,1 kcal	0 -	
5;7	+ 9,9 kcal	21 10^{-3} kcal/K	199 °C
9;11	+ 12,5 kcal	31 10^{-3} kcal/k	130° C
13;15	+ 18,7 kcal	54 10^{-3} kcal/K	74°C
17;19	+ 21,6 kcal	66 10^{-3} kcal/K	54°C

FIG 1

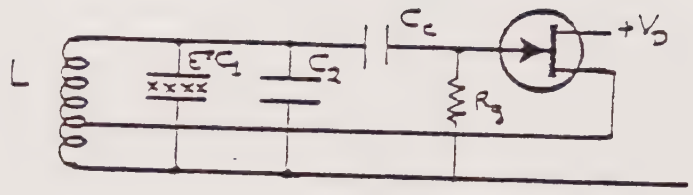
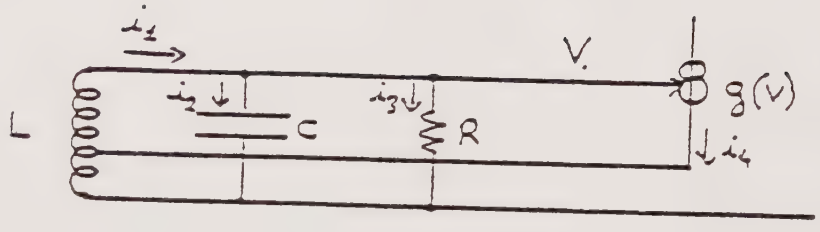


FIG 2



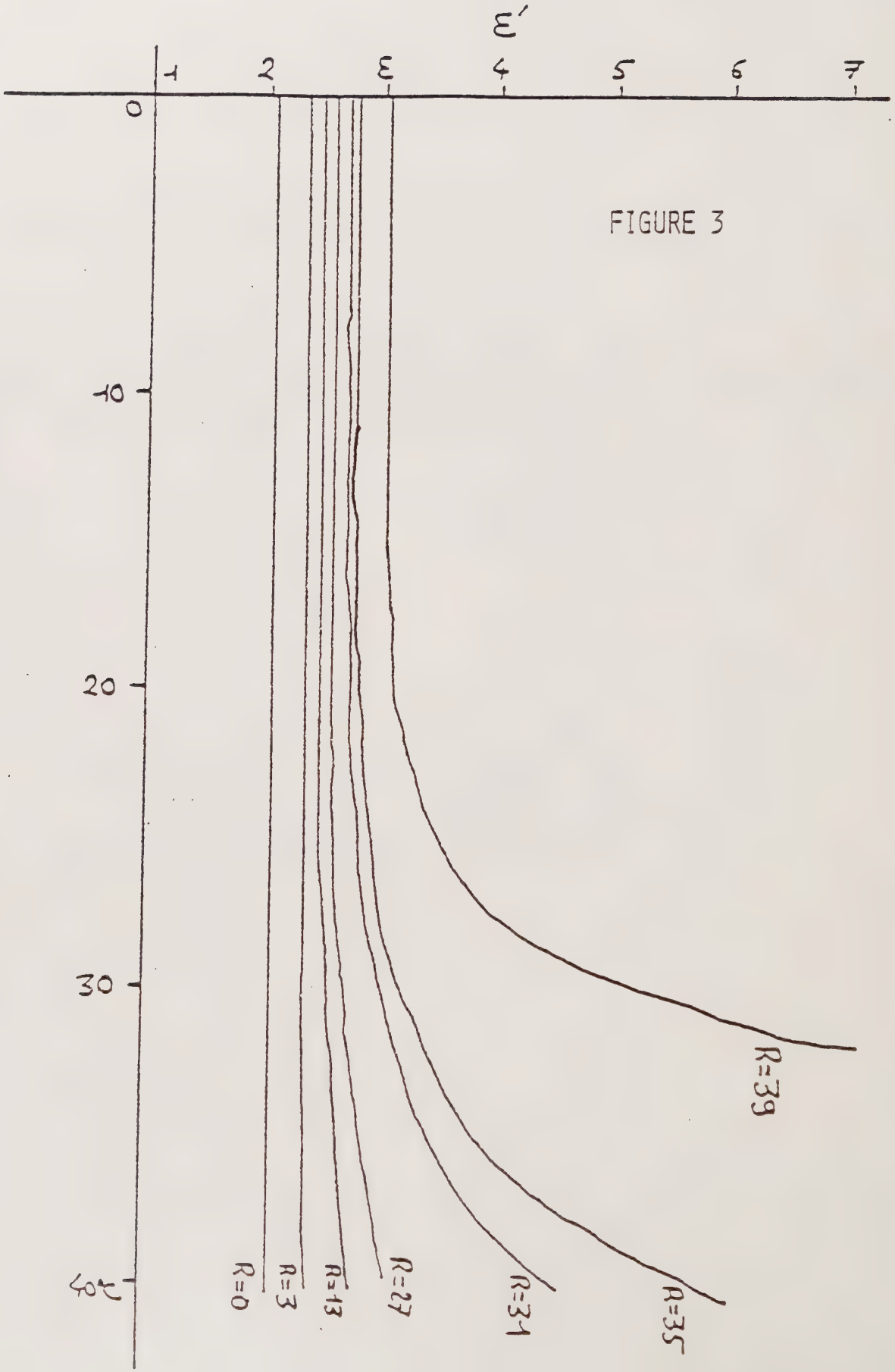


FIGURE 3

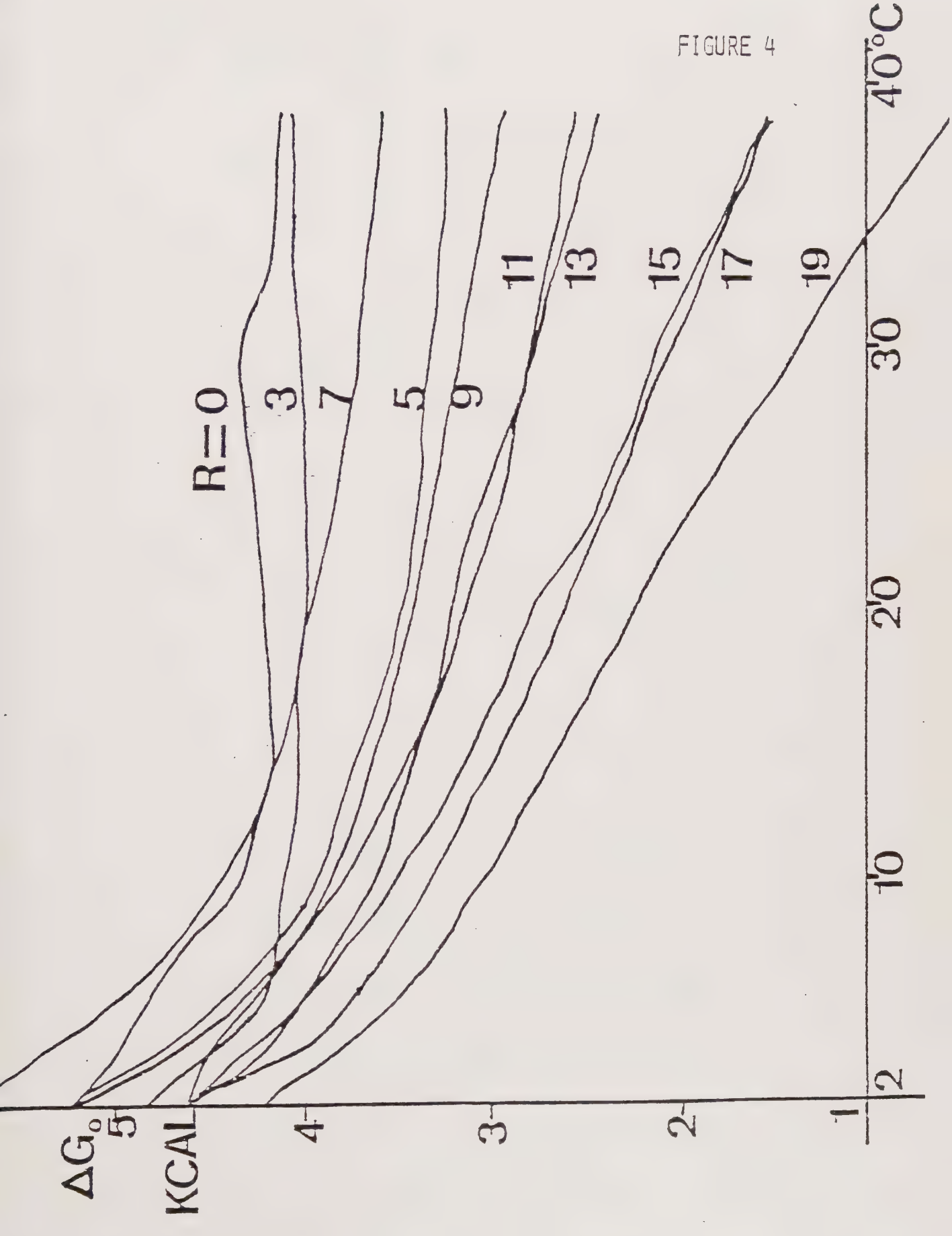
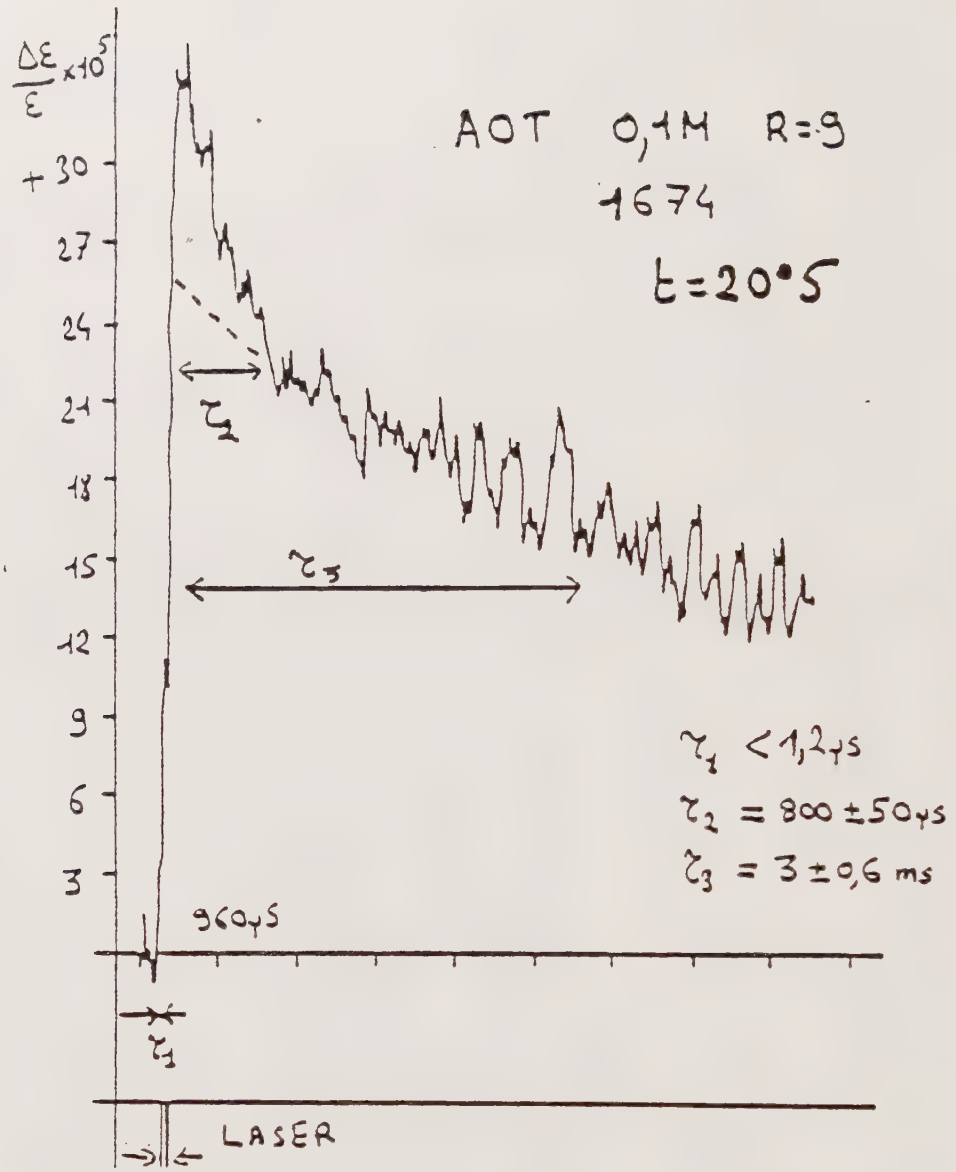


FIGURE 4

FIGURE 5



t = 30°5

$\tau_1 < 1,2\mu s$

$\tau_2 = 200 \pm 50\mu s$

$\tau_3 = 3 \pm 0,6$ ms

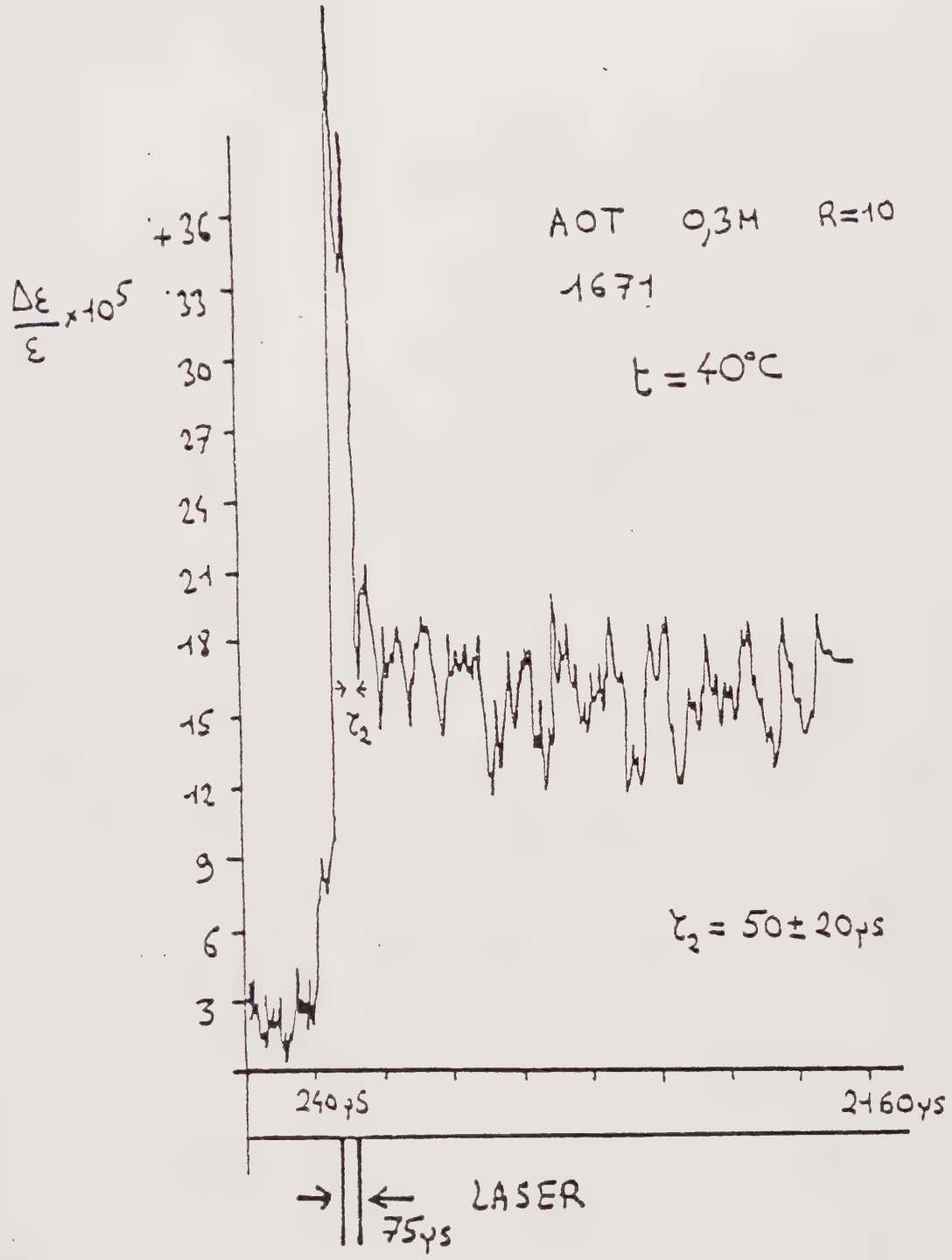
t = 41°

$\tau_1 < 1,2\mu s$

$\tau_2 = 200 \pm 50\mu s$

$\tau_3 = 3 \pm 0,6$ ms

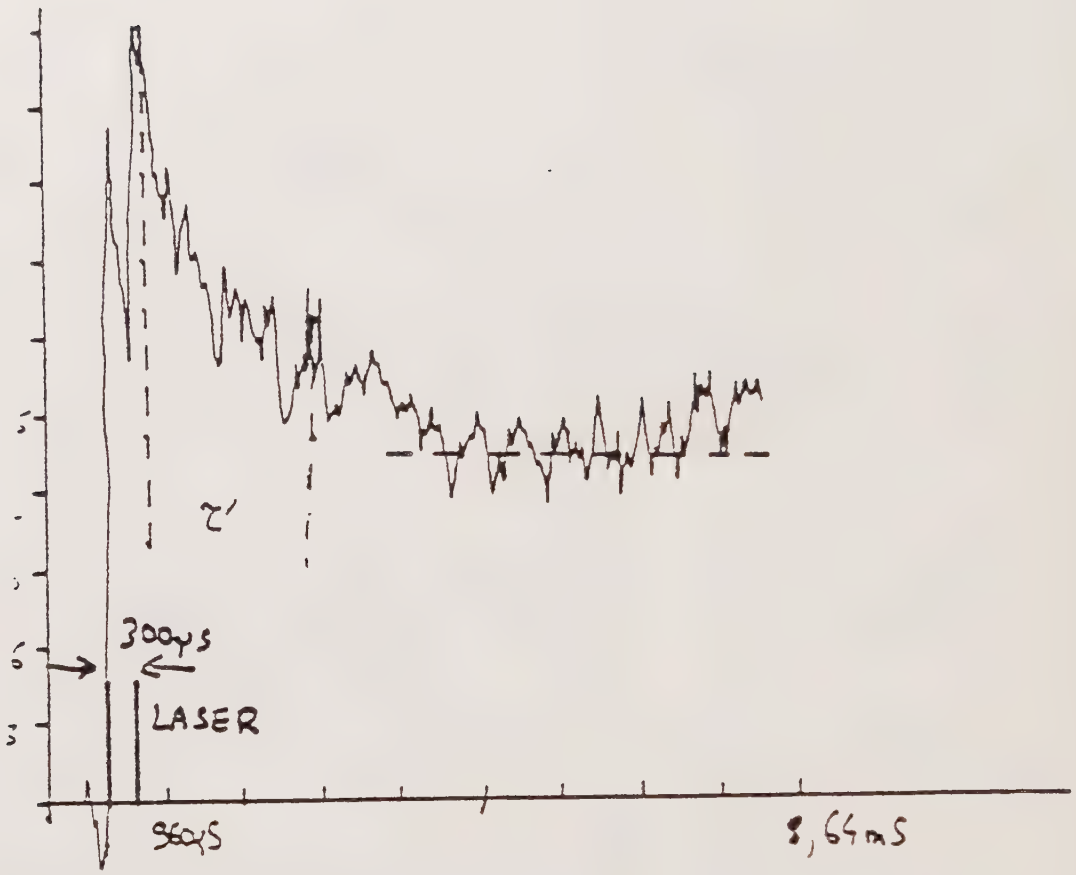
FIGURE 6



t = 22°C

τ_2 = 250 ± 50µs

FIGURE 7



$\tau' \# 2ms$ at 21°C (5 shots)

$\tau' \# 3ms$ at 46°C (5 shots)

$\tau = 21°$ $\tau_2 = 2,7 \pm 0,3$ ms

FIGURE 8

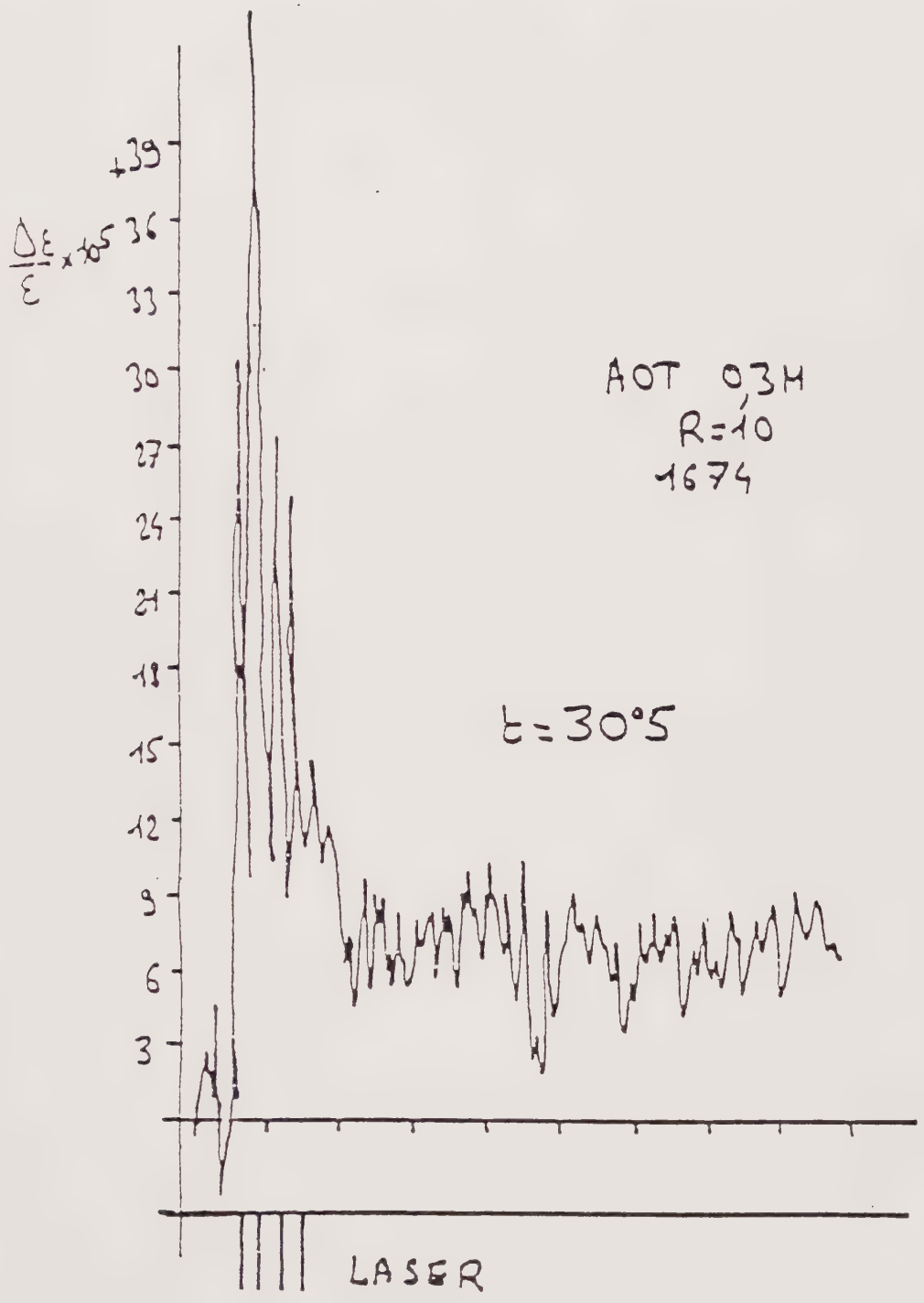

$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \times 10^5$
+39
36
33
30
27
24
21
18
15
12
9
6
3
AOT 0,3M
R=10
1674
t=30°5
LASER

FIGURE 9

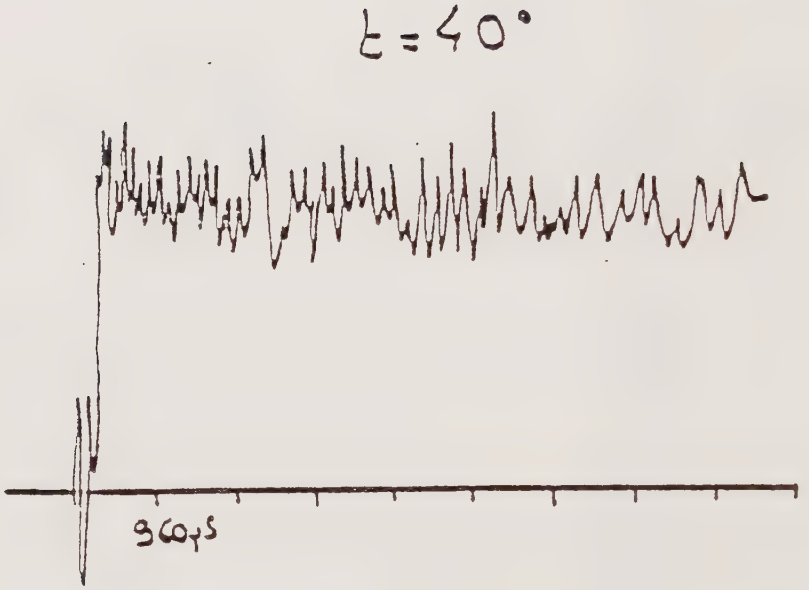
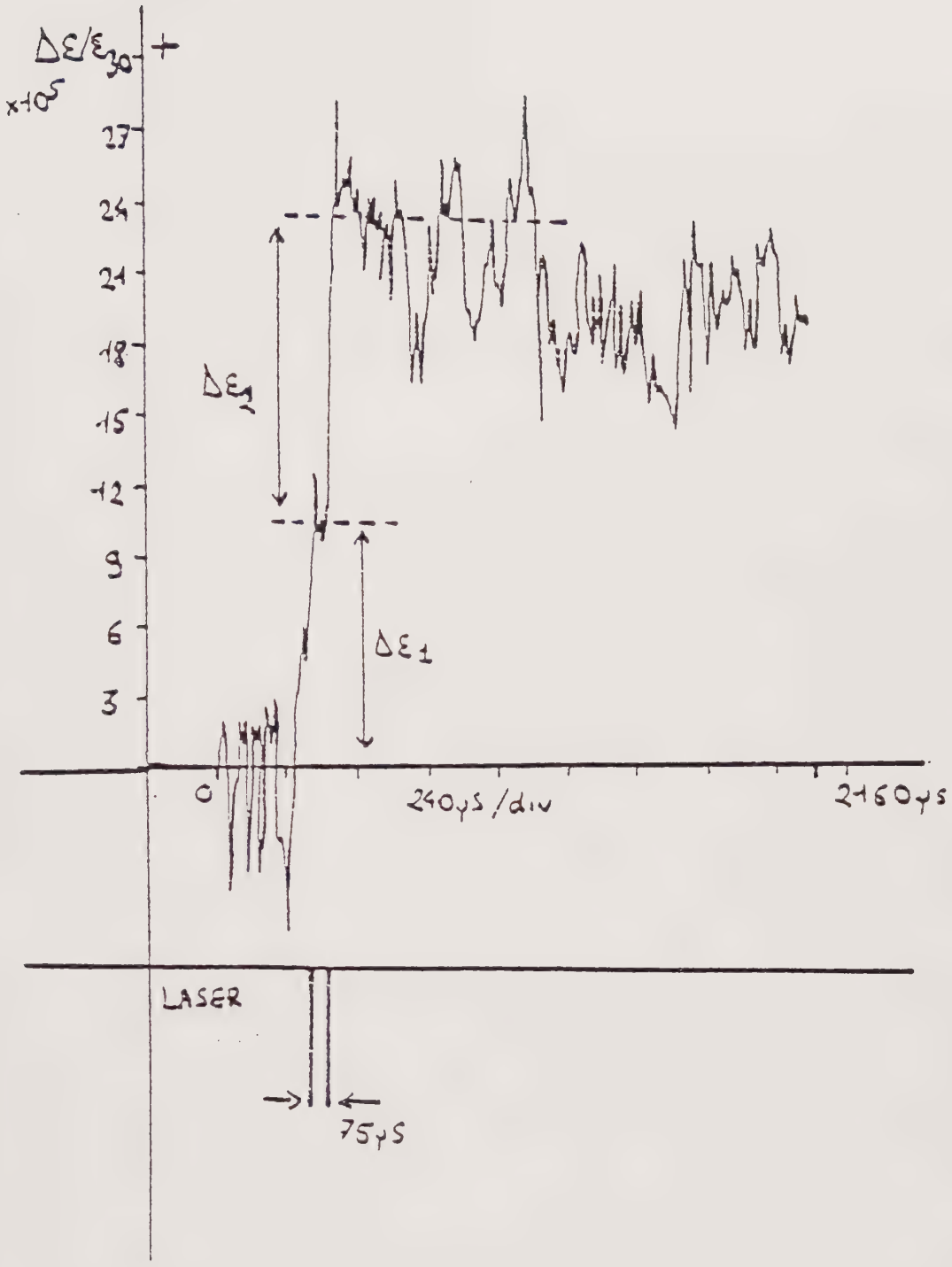


FIGURE 10



AOT = 0,3 M

R = 15 T = 30,5 °C

1671 T = 4,2 μs

CONCLUSION

L'objet de ce travail est de développer une nouvelle approche d'études de systèmes biologiques et de systèmes modèles. Il vise à mieux connaître les échanges intra et extra cellulaires, circulation d'informations qui sont vraisemblablement liées aux mécanismes fondamentaux de la vie. Les méthodes usuellement mises en oeuvre (spectroscopie résonnante) sont peu sensibles à ces propriétés à longue distance.

Deux voies ont été suivies :

- développement des théories de Fröhlich établissant quantitativement l'existence d'interactions sélectives à longue distance entre des dipoles couplés à travers un milieu dispersif. Cette approche théorique, seulement ébauchée dans cette thèse, sera étendue ultérieurement aux processus d'échanges énergétiques dans les systèmes vivants et à la transmission de l'influx nerveux. Par ailleurs, un modèle réalisable d'interface neuro-électronique est proposé, dont la construction permettrait éventuellement de vérifier ces théories (rôle possible de l'état excité de chaînes à liaison hydrogène

- développement d'un spectromètre photodiélectrique original, permettant la mesure et l'enregistrement automatique de faibles variations de permittivité diélectrique réelle avec une sensibilité de $\sim 10^{-5}$ et une résolution temporelle égale à 1,2 µs (améliorable). Cet appareil a permis la mise en évidence de trois sortes d'effets photodiélectriques induits par laser :

1°) l'effet photodiélectrique vrai (ou rapide): observé dans des systèmes biologiques pigmentés et dans des pigments synthétiques tels que la chloroaluminium chlorophthalocyanine, il permet de mesurer le quadrivolume qui est le produit de la polarisabilité en cm^3 par la durée de vie en seconde de l'espèce excitée formée (assimilée à un hydrogenoïde ou un hélioïde),

2°) l'effet photodiélectrique retardé : observé dans des systèmes biologiques trempés à 77 °K, il conduit à proposer un mécanisme modèle de la phosphorylation dans les systèmes biologiques.

Dans une matrice vitreuse eau-glycérol ou eau-éthanol, la formation de pyrophosphate $P_2O_7^{4-}$, à partir d'ion orthophosphate $H_2PO_4^-$ irradié par rayon γ a pu être mise en évidence, et peut faire intervenir deux mécanismes (l'un à pH5, l'autre à pH8). Ceci fera l'objet d'études ultérieures :

3°) l'effet photothermodiélectrique dans des micelles inverses d'AOT : cet effet constitue une nouvelle méthode d'étude de cinétique par saut de température, et permet de mesurer les paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'équilibre entre micelles inverses et surfactant monomère, sans l'introduction de molécules sonde, ainsi qu'une nouvelle méthode de mesure de la c.m.c. L'application de l'effet photothermodiélectrique à la calorimètrie laser a été également protégée par un brevet.

En définitive, cette thèse ouvre plusieurs voies nouvelles dans l'étude des systèmes biologiques ou biomimétiques :

- développement des théories d'interaction à longue distance par dispersion diélectrique ou par liaisons hydrogènes,
- développement de systèmes modèles de mécanismes fondamentaux des systèmes biologiques (échanges énergétiques et d'informations, phosphorylation),
- développement de nouvelles méthodes d'études cinétiques par saut de température (appliqué aux micelles),
- projet de structures d'interfaces biologiques électronique

Les études menées à bien dans cette thèse, ainsi que les développements instrumentaux, sont schématiquement présentés sur les feuilles jointes.

ANNEXE 1

CONSTANTES DIELECTRIQUES

O.E. ANITOFF, J.P. LEICKNAM

-=-=-

Centre d'Etudes Nucléaires de SACLAY
Département de Physico-Chimie

-=-=-

La constante diélectrique, l'une des caractéristiques de la matière les plus faciles à mesurer, a longtemps été considérée comme un simple paramètre auxiliaire ne méritant pas d'être considéré comme l'objet d'une véritable étude spectroscopique.

Les deux applications courantes des mesures de constante diélectrique étaient alors (voir I.b. b et d) :

- le dosage des impuretés polaires contenues dans les produits non polaires et modifiant beaucoup la constante diélectrique de ceux-ci : par exemple dosage de l'eau dans les solvants de faible constante diélectrique et dans divers produits industriels : ciments, graines, cellulose.

- la détermination de la structure moléculaire de corps purs : le moment dipolaire d'une substance, déduit de sa constante diélectrique (paragraphe 1.2.2.), permet de confirmer ou d'infirmer la structure proposée pour cette substance, car il est facile de calculer (par les méthodes de la chimie quantique ou par divers procédés semi-empiriques : I.b. d) le moment dipolaire correspondant à une telle structure.

L'évolution des techniques permet d'avoir accès à de nombreux autres aspects de la permittivité diélectrique : dispersion, effets non linéaires et transitoires, propriétés liées à l'hétérogénéité du milieu. Des applications ont été proposées récemment dans le domaine des mesures industrielles (capteurs de température) et de l'instrumentation biomédicale (détermination des propriétés électriques et de l'épais-

../..

seur de couches lipidiques et protéiques et application à la localisation de produits d'intérêt pharmacologique : I.b.11).

Le premier chapitre de cet article constitue une introduction théorique (volontairement très simplifiée) indispensable à la compréhension des domaines d'application de ces diverses techniques. Pour un développement théorique plus complet, on se reportera à l'index bibliographique.

Bien que l'expression constante diéléectrique soit d'usage courant, l'expression permittivité diélectrique devrait être préférée car celle-ci depend de nombreux paramètres :

- l'orientation du champ électrique appliqué $\vec{E}$ par rapport à l'échantillon de matière : la permittivité diélectrique est une grandeur tensorielle (ce caractère tensorielle sera négligé ici, on ne considèrera que des systèmes isotropes).

- la nature homogène ou hétérogène de l'échantillon de matière.

- l'intensité du champ.

- la fréquence de mesure.

Lorsque l'on tient compte de tous ces paramètres, ce qui ne peut être fait dans le cadre de cette introduction simplifiée à la théorie diélectrique, la permittivité diélectrique doit être décrite dans un espace de dimension 5 et rend compte alors des propriétés non linéaires et topologiques de la matière.

I. THEORIES.

1.1. Polarisation de la matière.

En présence d'un champ électrique, qui peut être un champ électrique macroscopique, un champ local tel que le champ cristallin, ou le vecteur champ électrique d'une onde électromagnétique, la répartition des charges qui existent dans toute matière (noyaux chargés positivement, électrons chargés négativement) est modifiée selon les lois usuelles de l'électrostatique:la matière acquiert une polarisation P, en première approximation proportionnelle en module au champ électrique E :

La constante diélectrique est définie par :

$$(1.1) \quad P = (\varepsilon - 1)/4\pi \; E,$$

Cette polarisation P comporte plusieurs termes additifs :

- la polarisation électronique P_e, liée à la déformation des nuages électroniques. Du fait de la faible masse de l'électron, ce terme s'établit sous l'influence du champ E en un temps très court, inférieur à 10^{-15}s : la polarisation électronique de la matière interviendra donc même si le champ électrique E varie à une fréquence de l'ordre de 10^{15} Hz, c'est à dire si E est le vecteur champ électrique associé à une onde de lumière visible ou ultra-violette.

- la polarisation atomique P_a: son temps d'établissement est de l'ordre de grandeur du temps de mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre, soit 10^{-13} à 10^{-14}s : les fréquences correspondantes de changement du champ électrique se situent dans l'infra-rouge.

- la polarisation dipolaire P_μ : son temps d'établissement τ est celui que une molécule de volume V pour s'orienter dans un milieu de viscosité η : il est donné en première approximation par la formule de Debye :

(1.2) $\tau = (\eta V)(\kappa T)^{-1}$

avec :

κ (constante de Boltzmann) = I,3807 10^{-23} J/K

T (K) température absolue

η (kg/m.s) (1 kg/m.s = 1000 centipoises) viscosité du milieu

V (m^3) volume de la molécule considérée

Toutefois, cette formule assimile la molécule à une sphère et ne tient pas compte de liaisons intermoléculaires spécifiques telles que les liaisons hydrogène dans l'eau et les alcools : elle ne conduit, au mieux, qu'à un ordre de grandeur très grossier. Des calculs plus précis assimilent la molécule considérée à un ellipsoïde (I.b. 1,2,3).

Quelques valeurs typiques de temps de relaxation pour divers solides et liquides sont données dans le tableau 1 : on constate que ces temps couvrent un domaine exceptionnellement vaste, de 9 ps à 100 s.

La fréquence de dispersion F_d définie par :

$F_d = (2 \pi \tau)^{-1}$

se situe donc dans le domaine des radiofréquences, de 0,001 Hz à 100 GHz.

L'équation (1.1) se met donc sous la forme :

(I.3) $P_e + P_a + P_\mu = (\varepsilon-1)/4\pi \; E.$

D'autre part :

(I.4) $P_e = \Sigma_k N_k \alpha_k (E_i)_k$ et (I.5) $P_\mu = \S \; \Sigma_k N_k \mu_k = \S \; \Sigma_k N_k \frac{\mu_k^2}{3kT} (E_d)_k$

avec N_k (m^{-3}) nombre de molécules de l'espère k par unité de volume.

α_k (m^3) polarisabilité moléculaire de l'espère k.

μ_k(C.m)(1 C.m = 3.10^{29} Debye) moment dipolaire de l'espèce k.

§ étant le facteur de conversion du système international en système CGS(électrostatique) §= 8,964 10^8

../..

La définition des champs interne et directeur d'indice k sera effectuée ultérieurement.

1.2. Calcul de la constante diélectrique.

1.2.1. Principe.

Un calcul simple de la constante diélectrique ne peut être effectué que si l'on fait certaines approximations :

- on néglige les interactions intermoléculaires, ce qui est permis dans l'un au moins des cas suivants :

  1) la substance considérée est à l'état gazeux (nombre de molécules par unité de volume inférieur à 10^{24} m^{-3}).

  2) la substance considérée n'a pas de moment dipolaire, ce qui conduit à l'absence d'interaction à longue distance avec son environnement diélectrique en phase non condensée.

  3) la substance considérée possède un moment dipolaire, mais se trouve diluée dans un milieu dépourvu de moment dipolaire et peu polarisable (la polarisibilité considérée étant la somme des polarisabilités électronique et atomique).

     (Le critère de dilution étant lié à la technique de mesure utilisée, il sera défini au chapitre des méthodes de mesure).

- on attribue à la molécule une géométrie moléculaire simple (sphère, ou ellipsoïde).

1.2.2. Détermination de la polarisabilité.

Pour une substance non polaire, l'application des lois classiques de l'électrostatique permet de déterminer le champ interne E_i :

(1.7) $E_i = (\varepsilon+2)/3 \; E$

avec E_i, E(V/m) champs électriques interne et macroscopique respectivement.

D'où avec (1.1) et (1.4) :

(1.8) $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2) = (4\pi/3)\, N\alpha$

avec ε constante diélectrique de la substance considérée.

$N(m^{-3})$ nombre de molécules par unité de volume

$\alpha(m^3)$ polarisabilité moléculaire de la substance.

Cette équation est l'équation de Clausius-Mossotti.

Elle s'applique aussi à une substance dipolaire, lorsque la polarisation dipolaire P_μ ne joue aucun rôle, c'est à dire que la fréquence de mesure soit très supérieure aux fréquences de dispersion F_d : la constante diélectrique ainsi déterminée est la constante diélectrique extrapolée à fréquence infinie ε_∞^o . En particulier aux fréquences optiques, où seule la polarisation électronique intervient :

(1.9) $\varepsilon_\infty^o = n^2$

avec ε_∞^o constante diélectrique optique

n indice de réfraction de la substance.

En reportant (1.9) dans (1.8), on obtient l'équation de Lorentz-Lorentz.

Pour tenir compte de la polarisation atomique P_a dans la valeur de ε_∞^m, on fait l'approximation (paragraphe 1.1) : $P_a = 0{,}05\; P_e$.

D'où

(1.10) $\varepsilon_\infty^m = 1{,}05\; n^2$

../..

On peut tirer la polarisabilité moléculaire α de (1.8) en y reportant la valeur de ε_∞^o calculée à partir de l'indice de réfraction (mesuré au moyen d'un réfractomètre) au moyen de (1.10).

1.2.3. Equations d'Onsager et Kirkwood-Fröhlich.

Pour une substance dipolaire, le calcul du champ interne est plus complexe et il faut aussi calculer le champ directeur :

- on assimile en première approximation la molécule considérée à une sphère.
- comme on ne peut plus négliger les interactions intermoléculaires, on fait intervenir un facteur de corrélation g défini par :

$$g = \mu_c / \mu_g$$

avec μ_g (C.m) moment dipolaire de la molécule isolée, mesuré en phase gazeuse ou calculé théoriquement (par la distribution des charges dans la molécule ; I.b.8)

μ_c (C.m) moment dipolaire apparent en phase condensée.

On obtient alors l'équation de Kirkwood-Fröhlich, qui permet de déterminer le moment dipolaire de la substance à partir d'une mesure de constante diélectrique si l'on connait par ailleurs g. Toutefois, dans certains cas (voir plus loin), on peut admettre que g=1.

$$(1.11)\quad \mu^2 = g\frac{9\kappa T}{4\pi N}\,\frac{(\varepsilon-\varepsilon_\infty^m)\,(2\varepsilon+\varepsilon_\infty^m)}{\varepsilon(\varepsilon_\infty^m+2)^2} \qquad (\varepsilon_\infty^m \text{ étant calculé selon 1.10})$$

Les substances pour lesquelles g diffère notablement de 1 sont celles qui comportent des gros atomes très polarisables (exemple : iode dans l'iodométhane), ou qui peuvent s'associer par liaison hydrogène (exemples : acide cyanhydrique, alcools, amides, acides carboxyliques).

Dans les autres cas, une bonne approximation de μ (voir tableau 2) est obtenue en faisant g=1 dans (1.11) : c'est l'équation d'Onsager.

1.2.4. Notion de champ interne.

L'équation fondamentale (1,1) lie la polarisation $\vec{P}$ et la permittivité diélectrique au champ électrique externe $\vec{E}$.

Les formules indiquées précédemment résultent d'un modèle continu du diélectrique, dans le cadre duquel on attribue à la molécule considérée une géométrie simple (sphère ou ellipsoïde) et on calcule selon les lois de l'électrostatique le champ électrique interne $\vec{E}_i$ auquel est effectivement soumise la molécule.

Si la molécule a une symétrie sphérique et n'est pas dipolaire, le champ interne se réduit au champ de Lorentz (1.7), en raison de la contraction des lignes de champ électrique dans la cavité.

Si la molécule est de plus dipolaire, il faut distinguer le champ interne (ou de cavité) $\vec{E}_i$ qui polarise la molécule, et le champ directeur $\vec{E}_d$ qui oriente son moment dipolaire :

En effet, l'interaction du dipole de la molécule avec le continuum environnant crée elle même un champ de réaction $\vec{R}$ qui n'a pas d'effet orienteur si la cavité est sphérique, mais contribue à la polarisation de la molécule : les champs interne et directeur intervenant dans (1,4) et (1,5) sont donc distincts.

Le champ interne est : $\vec{E}_i = (3\,\varepsilon)/(2\,\varepsilon + 1)\ \vec{E}$

Le champ directeur est : $\vec{E}_d = \vec{E}_i /(1 - f\,\alpha)$

avec : f = facteur du champ de réaction (I.b. a).

dont l'expression est, pour une cavité sphérique de rayon ρ :

$f = 2\,(\varepsilon - 1)/(2\,\varepsilon + 1)\,\rho^3)$

Dans le cas d'une molécule non sphérique, le champ de réaction $\vec{R}$ n'est plus colinéaire au moment dipolaire de la molécule et perturbe donc le champ orienteur : le calcul théorique devient vite très complexe.

../..

En pratique, l'équation simple (1 11) constitue une approximation satisfaisante à 15 % près.

Dans le cas d'un gaz, ou d'une espère dipolaire très diluée dans un milieu non polaire, on peut assimiler les champs interne et directeur au champ de Lorentz, ce qui conduit à l'équation de Debye :

$$(1.12)\quad \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi\Sigma}{3}_{K} N_K \left(\alpha_K + \frac{\mu_K^2}{3KT}\right)$$

1.2.5. La constante diélectrique complexe.

Dans les calculs précédents, on a supposé implicitement que la fréquence d'analyse (à laquelle est déterminée la constante diélectrique) est soit suffisamment élevée pour que seule la polarisation électronique intervienne (ε_∞^o), soit suffisamment basse pour que la polarisation dipolaire soit représentée par l'équation (1.5), c'est à dire donc que la fréquence d'analyse F_a est très éloignée des fréquences de dispersion F_d du système. Alors, la constante diélectrique est un nombre scalaire réel, ce qui signifie que la polarisation $\vec{P}$ du milieu est en phase avec le champ électrique $\vec{E}$ auquel il est soumis.

En revanche, lorsque la fréquence d'analyse est voisine d'une fréquence de dispersion, la polarisation dipolaire ne peut plus être en phase avec le champ : il apparait donc un terme en quadrature avec le champ, conduisant à une absorption d'énergie (ce phénomène est analogue à la dissipation d'énergie dans un matériau magnétique lorsque la fréquence de variation du champ magnétique approche la fréquence de relaxation des domaines magnétiques) ;

On rend compte de ce terme en quadrature en définissant une constante diélectrique complexe :

$$(1.13)\quad \varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$$

../..

La partie imaginaire est nulle en dehors des domaines de dispersion, et maximale lorsque la fréquence d'analyse est égale à l'une des fréquences de dispersion du système. ε'' en fait représente le coefficient d'absorption à la fréquence F_d : dans le domaine des fréquences infra-rouge, visible et ultra-violette, ε'' est tout simplement le coefficient d'absorption molaire des spectroscopistes.

Ainsi, une mesure des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique d'un système en fonction de la fréquence d'analyse conduit directement aux temps de relaxation τ_i du système.

De nombreuses équations semi-empiriques ont été proposées pour lier la constante diélectrique complexe $\varepsilon(F)$ aux temps de relaxation τ_i d'un système.

Pour un système possédant un unique temps de relaxation , faisant l'hypothèse que la polarisation dipolaire disparait, si l'on supprime le champ $\vec{E}$, selon une loi exponentielle, il vient :

$$(1.14) \quad \varepsilon^*(F) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1+j2\pi F}$$

$$\text{D'où} \quad \varepsilon'(F) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1+(2\pi F)^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon''(F) = \frac{2\pi F\,(\varepsilon - \varepsilon_\infty)}{1+(2\pi F)^2}$$

Si le système considéré est constitué de plusieurs espèces caractérisées par plusieurs fréquences de dispersion F_i (chaque espèce moléculaire peut elle-même présenter plusieurs fréquences de dispersion), les équations précédentes se transforment en :

$$(1.15) \quad \varepsilon'(F) = \varepsilon_\infty + \sum_{n=0}^{n=i} \frac{\Delta\varepsilon_{n,n+1}}{1+(F/F_n)^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon''(F) = \sum_{n=0}^{n=i} \frac{\Delta\varepsilon_{n,n+1}(F/F_n)}{1+(F/F_n)^2}$$

où $\Delta\varepsilon_{n,n+1}$ est la variation de la constante diélectrique mesurée avant et après une fréquence de dispersion F_n.

Le cas d'une solution aqueuse d'hémoglobine est présenté figure I : on constate la présence de trois domaine de dispersion liés respectivement à la relaxation de la macromolécule d'hémoglobine (β), la relaxation de l'eau d'hydratation de cette protéine (δ) et la relaxation de l'eau libre (γ) :

Ainsi, par un choix correct de la fréquence d'analyse, il est possible d'avoir accès aux différents constituants d'un mélange (bien que la séparation des différents domaines de dispersion devienne délicate dès que ceux-ci sont en nombre supérieur à trois).

D'une façon plus générale, le système peut être représenté par une distribution continue de fréquences de dispersion.

1.3. Effets non linéaires.

L'expression de P_μ selon (1.5) résulte d'un développement limité : $\overline{\mu}_k = \mu_k \quad (a)$ avec $a = \mu E_d/(KT)$ et $(a) = (1/3)a - (1/45)\, a^3 \ldots$

Aux champs faibles ($\mu E_d << KT$), on peut négliger le second terme de la fonction de Langevin (a) ce qui conduit à l'expression linéaire (1.5).

Aux champs plus élevés, on observe (selon la sensibilité de la technique de mesure utilisée) une diminution de la permittivité diélectrique, proportionnelle au carré du champ électrique :

$$\delta\varepsilon = - \frac{4\pi N \mu^4}{45\,(KT)^3} \cdot \frac{\varepsilon^4 (\varepsilon_\infty + 2)^4}{(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)^2 (2\varepsilon^2 + \varepsilon_\infty^2)} E^2 \qquad (I.b.\ 5)$$

Ceci constitue le phénomène de saturation "normale".

Par exemple, dans le cas du chloroforme $CHCl_3$ (μ = 1,18 Debye ; $N = 7{,}53\ 10^{27}$ molécule/m^3 et $\varepsilon = 4{,}8213(8)$ à 18°C $\varepsilon_\infty = 2{,}22$

$\delta\varepsilon / E^2 = - 16{,}5\ 10^{-19}\ m^2 V^{-2}$

Ainsi, pour un champ E de 10^7 V/m (de l'ordre de grandeur du champ maximum que l'on peut appliquer à une cellule de mesure diélectrique,

alors que sur des dispositifs à couches très minces de l'ordre de quelques nm, on peut atteindre 10^8 à 10^9 V/m, approchant le seuil d'ionisation atomique) :

$$\delta\varepsilon = - 16,5 \quad 10^5$$

Une telle valeur est mesurable au moyen d'un oscillateur HF (chapitre 2.1.1.) (I.b.4).

D'autres phénomènes diélectriques non linéaires, plus intense que le phénomène de saturation normale, se manifestent dans certains cas :

1.3.1. L'effet de décorrélation dipole-dipole.

Cet effet résulte de l'augmentation en présence d'un champ intense du facteur g (paragraphe 1.2.3.). Il est particulièrement spectaculaire dans le cas du nitrobenzène pur :

$\delta\varepsilon/E^2 = 15 \ 10^{-9} \ m^2V^{-2}$

1.3.2. L'effet de déplacement d'un équilibre chimique ou conformationnel.

Lorsque plusieurs espèces de moments dipolaires différents sont en équilibre chimique, ou qu'une même espèce chimique se présente sous différentes conformations de moments dipolaires différents, l'application d'un champ électrique déplace l'équilibre dans le sens correspondant à la formation des espèces ou conformères de moment le plus élevé, et la permittivité diélectrique mesurée croit.

Ce phénomène est particulièrement intéressant dans les cas des dichloro ou bromo alcanes linéaires ou cycliques :

-) dans le cas du dibromo 1,2 éthane :

$$\delta\varepsilon/E^2 = + 1,1 \ 10^{-17} \ m^2 \ V^{-2}$$

Le champ électrique augmente dans ce cas la probabilité d'existence du conformère "cissoïde", dans lequel les moments dipolaires des deux liaisons C-Br s'ajoutent.

../..

-) dans le cas général des di 1,n chloro ou bromo N-alcanes en C_n, on observe (I.b.6) soit l'effet non linéaire positif dû au déplacement conformationnel ci-dessus, soit l'effet négatif dû à la saturation normale selon que n est pair ou impair.

-) dans le cas du trans dichloro 1,2 cyclohexane, l'effet non linéaire positif met en évidence l'existence des deux conformères diaxial et diéquatorial : dans ce cas, l'étude de la dispersion (F_d=80KHz) de l'effet non linéaire permet de déterminer la cinétique de cette transition conformationnelle et les paramètres thermodynamiques ainsi que le moment dipolaire du conformère diéquatorial (I.b.6).

Les structures chimiques et conformationelles des espèces mentionnées ci-dessus sont représentées figure 2.

1.3.3. L'effet de déplacement de l'équilibre d'un système lié par liaisons hydrogène.

En ne considérant que les alcools ou l'eau, dilués ou non dans un milieu non dipolaire, le signe du coefficient de non linéarité dépend de la concentration de l'espèce considérée dans le milieu (I.b.6, p. 321).

Concentration dans un milieu non dipolaire	alcool à chaîne longue	alcool à chaine courte	eau
100%	dimère	multimère	multimère
	+	−	−
		0	
		dimère	
0%		+	

1.4.Systèmes hétérogènes.

Le passage des systèmes homogènes auxquels s'appliquaient les expression précédentes aux systèmes hétérogènes complique la détermination des champs locaux.

Or la plupart des diélectriques réels sont hétérogènes: composites diélectriques utilisés en électronique(verre-époxy, verre-téflon);matériaux d'origine biologique ou refractaires,qui ne peuvent être homogénéisés sans perdre leur propriétés et ne son donc étudiables qu'après frittage(hétérogénéité solide-gaz) ou dispersion dans une matrice(hétérogénéité solide-solide ou solide liquide);systèmes hétérogènes liquides,tels que émulsions et micelles,d'une grande importance industrielle(extraction d'hydrocarbure ,séparation de minerais par mouillage et flotation sélective,conversion d'énergie photochimique).

Les systèmes hétérogènes sont de plus intrinsèquement asymétriques la matrice ou le solvant constitue une phase continue,alors que la ou les phases dispersées sont discontinues.

Le cas de certaines émulsions eau-terpène est très remarquable: les phases continue et discontinue peuvent échanger leur rôles respectifs selon un mécanisme continu(avec hystérésis):dans ce domaine de transition,la susceptibilité paramétrique de la permittivité diélectrique est très élevée,et permet d'envisager des applications nouvelles en électronique:conversion paramétrique magnétique,photonique,thermique;amplification paramétrique haute fréquence.

Une autre application industrielle importante est la modélisation de phénomènes hydrodynamiques et de diffusion thermique(étude expérimentale des colonnes à garnissage:I.b.8)

../..

La permitivité complexe ϵ^* d'un diélectrique hétérogène n'est fonction en première approximation que des permitivités complexes ϵ_1^* et ϵ_2^* des phases continue et dispersée et de la fraction volumique Φ de phase dispersée(I.b. 9,10):

(1.16) Φ élevé(formule de Hanaï): $$\left(\frac{\epsilon_1^*-\epsilon_2^*}{\epsilon_1^*-\epsilon^*}\right)\frac{\epsilon^*}{\epsilon_2^*} = 1/(1-\Phi)^3$$

(1.17) Φ faible(formule de Wagner): $$\frac{\epsilon^*-\epsilon^*}{\epsilon^*+2\epsilon_2^*} = \frac{\epsilon_1^*-\epsilon_2^*}{\epsilon_1^*+2\epsilon_2^*}\Phi$$

L'expression(1.17) peut être simplifiée lorsque l'absorption diélectrique de la phase dispersée est négligeable et l'absorbtion diélectrique de la phase continue est remplacée par l'expression équivalente faisant intervenir la conductivité χ : $\epsilon_2^* \simeq \epsilon_2$ et $\epsilon_1^* = \epsilon_1 - i\,\chi_1/\omega\epsilon_o$

Les paramètres intervenants en seconde approximation sont:

- la forme du dispersat:si $\epsilon_2 > \epsilon_1$, $\epsilon^* \nearrow$ lorsque la forme du dispersat s'écarte de la forme sphérique.
  La susceptibilité diélectrique non linéaire(susceptibilité électrodiélectrique)est elle aussi positive.
- l'ordre:une dispersion aléatoire est moins polarisable qu'une dispersion ordonnée.
- la polarisation au niveau des parois ou limites de domaines(effet M.W.S.,I.b.b),génante surtout aux basses fréquences.

L'étude de la dispersion diélectrique dans les systèmes hétérogènes est très complexe.Une application dans le domaine biomédical est protégée par un brevet(I.b. 11).

../..

II.Techniques de mesure de la permitivité diélectrique.

Soit un système formé de n constituants($\alpha_i, \mu_i, \varphi_i$).L'étude de ce système nécessite au moins 3n-1 mesures distinctes.
Les fractions volumiques φ_i sont généralement déterminées par d'autres méthodes(C.P.L ou G/spectrométrie de masse par exemple).
Il suffit alors de mesurer la permittivité diélectrique complexe à n fréquences différentes(méthode fréquentielle) ou l'établissement de la polarisation diélectrique complexe en fonction du temps(méthode temporelle),les deux méthodes étant équivalentes conformément à la théorie du signal(I.b 12,13).

2.1.Méthode fréquentielle.

Le pont de mesure est utilisable jusque vers 100 MHz(figure 2):
la substance à étudier est disposée dans un condensateur de mesure de capacité à vide C_o ,construit de façon à minimiser les sources d'erreur (exemples:I.b 14,15).
Alors:$C = \epsilon^* C_o = \epsilon' C_o - i\epsilon'' C_o$; $Z(F) = -i/2\pi FC$

La partie réelle ϵ' peut être mesurée avec une précision de 10^{-4} et la partie imaginaire ϵ'' avec une précision de 10^{-3}.

L'oscillateur de mesure(figure 3)ne permet qu'une évaluation de la partie imaginaire,mais est très sensible aux variations de permittivité réelle ce qui explique son utilisation pour la mesure des susceptibilités diélectriques paramétriques,tels que la non-linéarité électrodiélectrique (1.3) et les effets photodiélectriques (I.b. 7).
La sensibilité $\delta\epsilon'$ atteint 10^{-6},et l'oscillateur décrit figure 3 peut être utilisé immergé dans l'hélium liquide(jusqu'à 3K).
De plus,le produit sensibilité x temps de mesure peut être réduit à 10^{-1}

../..

A partir de 1,25 GHz(bande L) et jusque vers 300 GHz,les mesures de permittivité diélectrique sont effectuées au moyen de dispositifs à guide d'onde,schématisés figure 4.

L'échantillon étudié est placé dans une cavité résonante,dont la fréquence d'accord et le coefficient de surtension sont perturbés linéairement(en première approximation)par ε' et ε'',lesquelles sont ainsi mesurées avec une précision dépassant 10^{-2}.

Les dispositifs à guide d'onde présentent l'inconvénient d'être très encombrants en dessous de 3GHz:ainsi,le domaine de fréquence s'étendant de 100MHz à 3GHz,très important en biologie(I.b.c) ne peut être entièrement couvert par les techniques fréquentielles.

2.2.Méthode temporelle.

La méthode temporelle consiste à analyser soit l'évolution du courant de polarisation d'un échantillon diélectrique placé dans un condensateur et soumis à un créneau de tension de grande amplitude(générateur à I.L.S.: 100V en 100 ps;I.b. 19),soit le coefficient de réflection en fonction du temps d'une ligne(coaxiale ou stripline)contenant l'échantillon diélectrique et soumise à une impulsion de tension fournie par un générateur à diode tunnel (250 mV en 25 à 100 ps).

Le signal ainsi obtenu n'est exploitable quantitativement qu'après transformation de Fourier et déconvolution,ce qui nécessite l'emploi d'un microordinateur ou d'un transformateur cablé.

La prémière technique (I.b.20) permet d'avoir accés au spectre diélectrique de 10^{-5}Hz à 10^{7}Hz,particulièrement caractéristique des défauts et transitions de structures dans les polymères et composites.

../..

La deuxième technique,dont la mise en oeuvre est illustrée figure 5, donne accés au spectre diélectrique de 10^8 à 10^{10} Hz.
La fréquence limite inférieure est liée à la longueurλde la ligne L_m:
$F_{inf} \sim c/2\lambda\sqrt{\varepsilon'}$
c étant la vitesse de la lumière dans le vide et $\overline{\varepsilon'}$ la permittivité moyenne du diélectrique dans la fenêtre fréquentielle(F_{inf},F_{sup}).
La fréquence limite supérieure est liée au temps de montée τ du générate d'impulsion: $F_{sup} \sim 1/2\tau$

Cette technique,quel que soit τ,ne s'applique qu'à l'étude de spectres diélectriques stationnaires ou lentement variables car:
-)l'amplitude du signal refléchi est faible:30 mV dans l'exemple illustr figure 6(application du dispositif de la figure 5 à un échantillon d'alc ol isoamylique à -10°C:S_{R1a};et à + 29°C: S_{R1b}).
-)la bande passante des systèmes d'acquisition de signal en temps réel est limitée à 5GHz dans l'état actuel de la technique.
Ces restrictions imposent actuellement l'emploi de dispositifs complexe tels que oscilloscope à conversion électrooptique(R7912 de Tektronix)ave entrée par échantilloneur(S4+7S11+7T11),le faible rapport signal sur bru du signal réfléchi rendant indispensable l'accumulation(l'amplification de signaux subnanoseconde comportant une composante continue devient possible dans l'état actuel de la technique des circuits AsGa,mais l'em- ploi de tels dispositifs reste encore délicat et couteux).
La précision de mesure de ε' et ε'' par reflectométrie temporelle est estimé à quelques 10^{-2},le principal intêret de la technique résidant dar la couverture continue d'une fenêtre fréquentielle d'interêt biologique inaccessible par d'autres techniques.

../..

2.3. Dépolarisation induite thermiquement et relaxation mécanique.

Au lieu de mesures isothermes fréquentielles ou temporelles,il est également possible d'enregistrer en fonction d'une rampe croissante de de température le courant de dépolarisation d'un échantillon diélectrique polarisé à basse température(I.b.b,p 148),ce courant résultant d'une part de la dépolarisation de dipoles M.W.S. et d'autre part de la libération de porteurs de charge piégés(par injection lors de la polarisation ou par photoinjection:I.b.7).

A partir du courant de dépolarisation I(T),il est possible de déterminer l'énergie d'activation de dépolarisation E_{ad} et le moment dipolaire effectif μ_{eff} des dipoles M.W.S.:

$$I(T) \sim T\, e^{-E_{ad}/kT} \qquad \text{et} \qquad \mu_{eff}^2 = 2kT/N_o E_p A \int_{T_o}^{\infty} I(T)dT$$

N_o étant la concentration d'unité polaires,E_p le champ appliqué lors de la polarisation de l'échantillon et A la surface de l'échantillon.

Cette technique,ainsi que la spectroscopie de relaxation mécanique (I.b.b. p 179),donne accés à la fenêtre fréquentielle isotherme équivalente de 10^{-4} à 10^{3}Hz et convient donc à l'étude des prppriétés structurales des polymères et aux propriétés de relaxation membranaires des structures biologiques.

../..

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Ouvrages généraux:

a)BOTTCHER C.J.F.;Theory of Electric Polarization (théorie de la polarisation électrique);Elsevier Scientific Publishing Company;vol 1 (1973) et Vol 2 (1978)

b)Hedvig P.;Dielectric Spectroscopy of Polymers (spectroscopie diélectrique des polymères);Adam Hilger Ltd;1977

c)Grant E.H.,Sheppard R.J.,South G.P.;Dielectric behavior of biological molecules i solution (comportement diélectrique des molécules biologiques en solution);Clarendo Press Oxford;1978

d)Minkin I.W.,Osipov O.A.,Zhdanov Y.A.;Dipole moments in organic chemistry (les mom dipolaires en chimie organique);Plenum Press;1970

Articles et ouvrages spécialisés:

1) Perin F.;Mouvement Brownien d'un ellipsoïde;Journal de physique et du radium; serie VII,tome V,n°10,Oct 1934,p 497-511

2) Perin F. ;Mouvement Brownien d'un ellipsoïde;Journal de Physique et le radium; série VII,tome VII,n°1,Jan 1936,p 1-11

3) Weber G.;Rotational Brownian Motion (mouvement Brownien rotationnel);Advances ir protein chemistry;vol VIII,1953,p 415-459

4) Hopman R.;Dielectric measurement at radio frequencies in the presence of a stror static field(mesure diélectrique radio-fréquence en présence d'un fort champ élect que statique);Review of Scientific Instruments;vol 46,n°3,March 1975;p 306-311

5) Thiébaut J.M.;la saturation diélectrique des liquides moléculaires;Thèse;Nancy 1971

6) de Maeyer M.,Nackaerts R.,Ooms R.,Hellemans ;The nonlinear dielectric effect and chemical relaxation:a happy mariage (l'effet diélectrique non linéaire et la relaxa tion chimique:un mariage heureux) dans Nonlinear behavior of molecules,atoms and io in electric,magnetic and electromagnetic fields(comportement non linéaire des molé les,atomes et ions dans les champs électrique,magnétique et electromagnétique),p 35 367;Neel L. éditeur,Elsevier,1979

7) Anitoff O.E.;Dielectrics in high optical fields(Diélectrique dans un cha optique intense);Dielectric Society Meeting;Oxford;1981

8) Prost C.;Etude de la conductivité électrique des milieux diphasiques;thèse;Nanc 1965

9) Grosse C.;Permittivité statique des émulsions;thèse;Nancy;1976

10) Paletto J.;Etude de la permittivité diélectrique des matériaux composites; thèse;Lyon;1972

11) Coster H.G.L.,Ashcroft R.G.,Smith J.R.;brevet U.S. n° 4214203;22 Juil 1980 Location and effect of adsorbed chemicals on the diélectric substructure of membra by ultra low frequency spectrometry(reperage et effet de substances chimiques adso dans la sous-structure de membranes par spectrometrie ultra basse fréquence)

12)Max J.;Méthodes et techniques de traitement du signal;Tomes 1 et 2;Masson;1981
13)Roubine E.;Introduction à la théorie de la communication;Tomes 1,2,3;Masson;1970
14)Schwan H.P.,Maczuk J;Simple technique to control the stray field of électrolytic cells(une technique simple pour les controle du champ parasite de cellules électrolytiques);Review of scientific instruments;vol 31,n°1,Jan 1960,p 59-62
15)Nanassy A.J.;Sealable sample holder for dielectric measurements on hygroscopic solids(porte-échantillon étanche pour la mesure diélectrique de solides hygroscopiqu Review of scientific instruments;vol 45;n°11;Nov 1974;p 1459-1460
16)Cole R.H.; Evaluation of dielectric behavior by time-domain spectroscopy(détermination du comportement diélectrique par spectroscopie temporelle);The Journal of Physi Chemistry;Vol 79;n°14;1975,p 1459-1474
17)Brehm G.A.,Stockmayer W.H.;Rapid evaluation of dielectric relaxation parameters f time-domain reflection data(évaluation rapide des paramètres de relaxation diélectrique par réflectométrie temporelle);The Journal of Physical Chemistry;Vol 77;n°11;19 p 1348-1349
18) Van Gemert M.J.C.;Evaluation of dielectric permittivity and conductivity by time domain spectroscopy,mathematical analysis of Fellner-Feldegg's thin cell method (évaluation de la conductivité et de la permittivité diélectrique par spectroscopie temporelle,analyse mathématique de la méthode de la cellule mince de Fellner-Feldegg The Journal of Chemical Physics;vol 60,n°10,15 May 1974;p 3963-3974
19)Allamando E.;Sur la réalisation de générateurs d'impulsion à relais Reed;L'onde électrique;Jan 1981,p 49-56
20)Hyde P.J.;Wide frequency range dielectric spectrometer(spectromètre dielectrique à large gamme de fréquence);Proceedings of the IEE;Vol 117,n°9;Sept 1970;p 1891-190
21)Pinguet J.;Caractéristiques dielectriques obtenues par des courants de dépolarisation stimulés thermiquement;L'onde électrique;Jan 1981;p 65-68
22)Berteaud A.J.,Jullien H.,David R.,Her C.;Organic system hydratation studied by microwave dielectric absorption(hydratation de systèmes organ étudiée par absorption dielectrique microonde);The Journal of Microwave Power;12(3) 1977;p231-239

TABLEAU 1 : Quelques temps de relaxation dipolaires typiques.

idem (étant l'opérateur d'identité avec l'espèce générique dont la nature chimique est exprimée à la ligne supérieure).

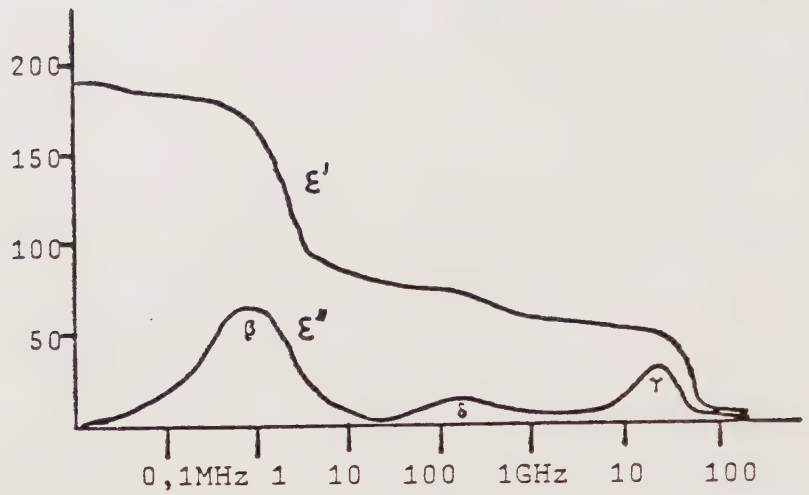
eau (liquide, 20°)	9 ps
idem (d'hydratation ou absorbée, 20°)	1ns à 1 µs
nitrobenzène (liquide, 20°)	47 ps
hémoglobine (solution aqueuse, 25°)	160 ns
résine phénol-formaldéhyde Hesling (25 jours de polymérisation, 20°)	3 µs
idem (1 jour de polymérisation, 20°)	160 µs
poly cis 1,4 isoprène, -55°C	3 ms
polyéthylène linéaire, transition α_c, 50°C	160 ms

TABLEAU 2 :

Comparaison entre quelques moments dipolaires mesurés en phase gazeuse (μ_g), ou calculés à partir de la constante diélectrique mesurée en phase liquide par application de l'équation d'Onsager simple (μ_O) ou dans le modèle ellipsoïde (μ_E) - (I.b. a ; vol. 1 ; p. 187)

substance	μ_g	μ_O	μ_E
chloromethane	1,87	1,74	1,86
bromomethane	1,81	1,55	1,86
iodométhane	1,62	1,27	1,43
chloroforme	1,01	1,18	1,07
acétone	2,88	3,03	2,78
triméthylamine	0,61	0,66	0,61
diéthyléther	1,15	1,40	1,19
nitrobenzène	4,22	4,06	5,44
acide cyanhydrique	2,98	5,66	6,59

(moments dipolaires en Debye : 1 Debye = $3,333\ 10^{-30}$ C.m)

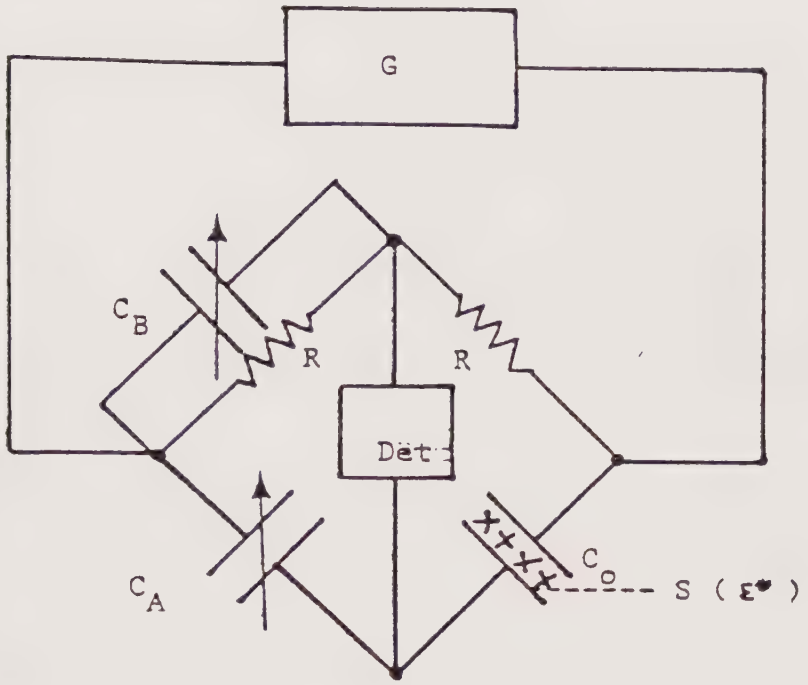


β dispersion de l'hémoglobine

δ dispersion de l'eau d'hydratation (eau liée)

γ domaine de dispersion de l'eau libre

Fig.1. - Dispersion Diélectrique d'une solution aqueuse d'Hémoglobine (d'après I.b. c)



G:générateur basse fréquence

Det: microvoltmètre accordable sur la fréquence du générateur

R: résistance de précision

C_B;C_A: condensateur variable de précision,à haute stabilité

C_o: condensateur de mesure,thermostaté,contenant l'échantillon.

S : substance dont on veut mesurer la permittivité diélectrique complexe ε^*

Fig.2. Exemple de pont de mesure d'impédance (principe du pont 716 de Général Radio)

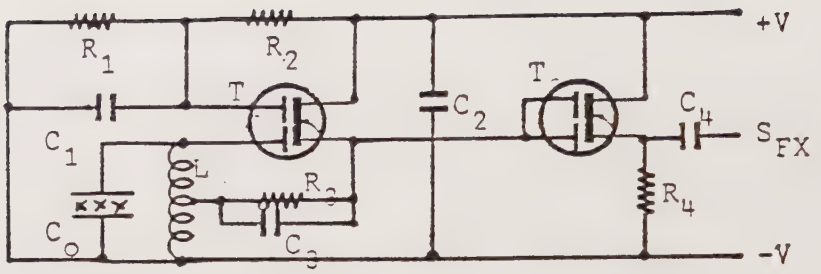
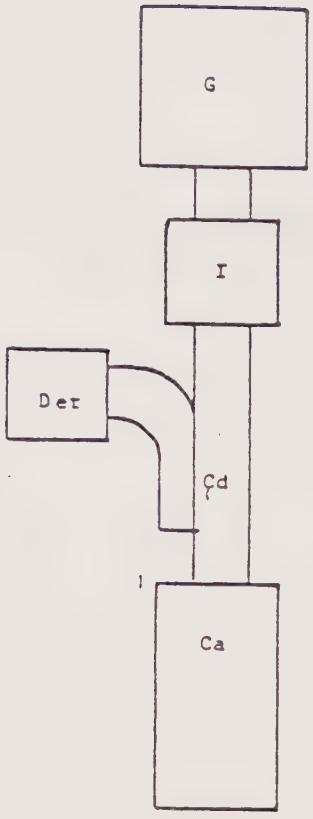


Fig. 3. Exemple d'oscillateur de mesure à transistor MOSFET,utilisable à 4K

L	bobine oscillatrice
T_1,T_2	MFE 121 MOTOROLA
R_1	3,3kΩ
R_2	10 kΩ
R_3,R_4	220Ω
C_o	condensateur de mesure
$C_{1 \text{ à } 4}$	10 nF
$\pm V$	alimentation continue(2 à 10 V)
S_{FX}	sortie HF,vers fréquencemètre



Det: détecteur hyperfréquence(par exemple:détecteur à diode Schottky associé à un microvoltmètre continu)

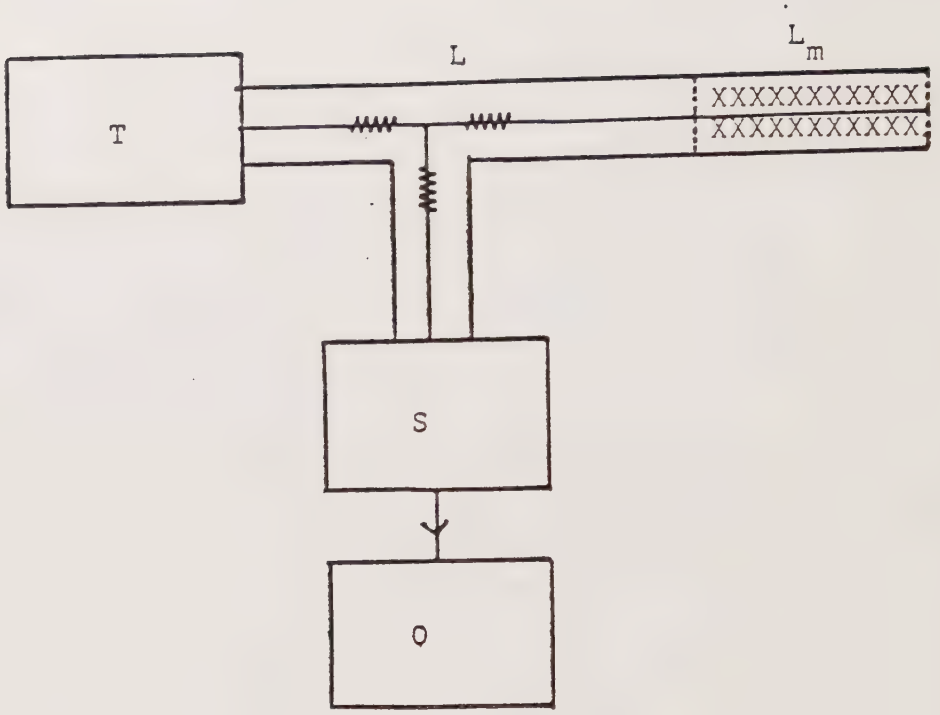
G: générateur hyperfréquence (klystron,oscillateur à diode Gunn);thermostaté et éventuellement asservi à un oscillateur à quartz au moyen d'une boucle à verrouillage de phase.

I:isolateur (dispositif,exploitant généralement l'anisotropie de certaines ferrites,empêchant le retour à la source de l'énergie réfléchie par la cavité,ce qui entrainerait des perturbations)

Cd: coupleur directionnel(permet l'envoi au détecteur d'une fraction connue de l'énergie réfléchie par la cavité)

Ca: cavité de mesure,avec dispositif d'accord,thermostatée et dans laquelle on peut introduire la substance étudiée.

Fig. 4. Exemple de dispositif de mesure en hyperfréquence.



T: générateur d'échelon de tension(à diode tunnel ou à interrupteur à lames souples)

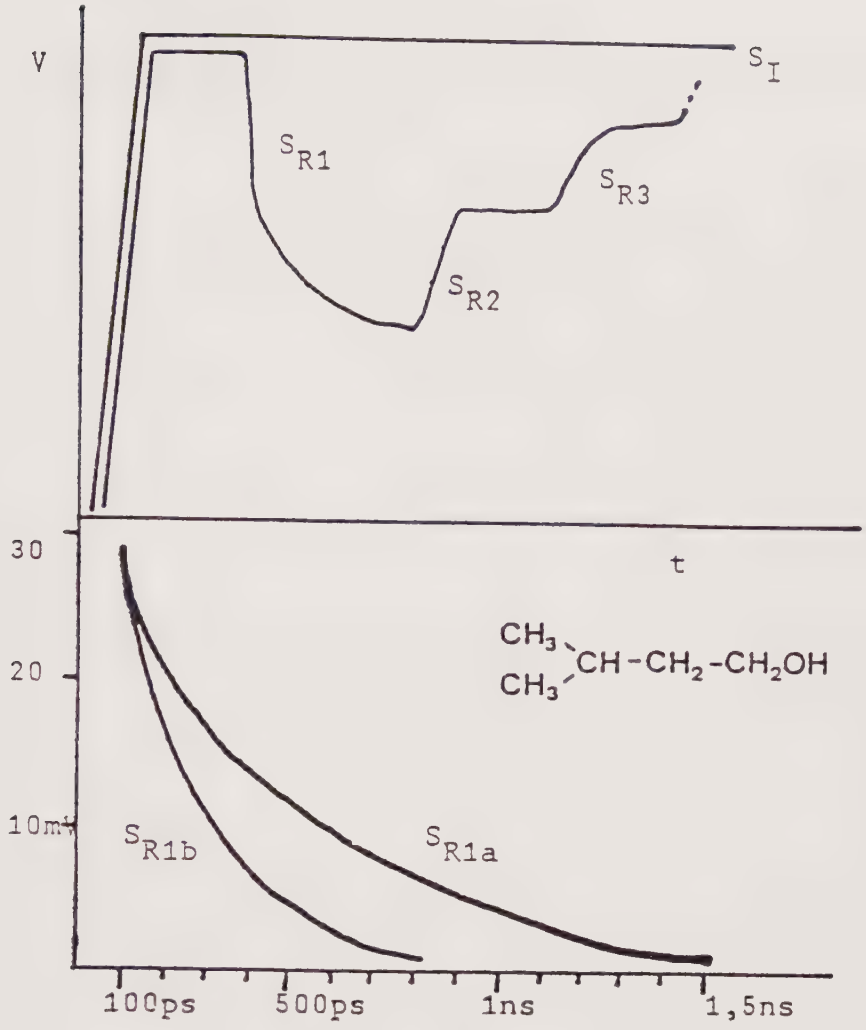
L: système de lignes coaxiales à air de précision

L_m: ligne de mesure,contenant la substance à étudier.

S : tête d'échantillonage

O : oscilloscope,associé à un système de traitement numérique du signal.

Fig. 5. Exemple d'installation de spectroscopie diélectrique temporelle par reflexion



S_I : signal incident (créneau de tension fourni par T)

S_{R1}: premier signal réfléchi

$S_{R2,3...}$: signaux réfléchis d'ordre supérieur

S_{R1a}: exemple de premier signal réfléchi sur un échantillon d'alcool isoamylique à -10°C

S_{R1b}: exemple de premier signal réfléchi sur un échantillon d'alcool isoamylique à + 29°C

Fig.6. Forme des signaux observés au moyen du dispositif de la figure 5 et dans le cas particulier de l'alcool isoamylique.

IET • PREMIER JET • PREMIER JET • PREMIER JET • PREMIER

Effet tunnel inélastique

Application à la spectroscopie vibrationnelle

par **Oleg E. ANITOFF**
Ancien élève de l'École Normale Supérieure
Attaché CNRS/CEA Saclay, Laboratoire d'optique moléculaire

Les techniques classiques d'accès aux niveaux d'énergie vibrationnelle des molécules, la spectroscopie infrarouge IR et la spectroscopie Raman sont bien connues et universellement employées. Elles présentent toutefois certaines limitations :

- des règles de sélection strictes limitent la nature des modes vibrationnels accessibles (variation de moment dipolaire en infrarouge, et de polarisabilité en Raman) ;
- ces techniques nécessitent une source de rayonnement électromagnétique (infrarouge pour la spectroscopie d'absorption IR, laser visible pour la spectroscopie Raman) susceptible de perturber l'échantillon (échauffement ou réaction photochimique) ;
- la sensibilité (définie comme le rapport signal/bruit du spectre obtenu avec un nombre fixé de molécules observées) est faible. En particulier, il est généralement impossible d'obtenir des spectres infrarouges de couches minces d'épaisseur inférieure à 50 nm (bien que les spectres infrarouges de monocouches d'acides gras et de polyméthyle méthacrylate aient été décrits dernièrement).

Récemment, la spectroscopie par effet tunnel inélastique (*Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy* : I.E.T.S.), qui s'applique tout particulièrement à l'étude des niveaux vibrationnels, a permis de lever ces limitations (augmentant en particulier de plus de trois ordres de grandeur la sensibilité), au prix d'autres restrictions : la température de l'échantillon ne peut être supérieure à 4 K et son épaisseur à 4 nm.

Principe de la I.E.T.S.

Cette nouvelle technique spectroscopique est fondée sur une propriété remarquable des jonctions métal-isolant-métal.

Soit une telle jonction, constituée par une surface métallique (sur la nature de laquelle on reviendra en page 3) recouverte d'une couche isolante de 1 à 5 nm qui contiendra la matière à étudier et est elle-même recouverte d'une seconde électrode métallique généralement formée par sublimation sous vide poussé : si l'on applique une différence de potentiel continue entre ces deux électrodes (fig 1), un courant circule par *effet tunnel* à travers l'isolant.

En première approximation, le courant tunnel *(courant élastique)* est proportionnel à la tension appliquée, celle-ci étant généralement limitée à 1 V par le claquage de l'isolant. En fait, une légère augmentation (de 0,1 à 1 %) de la conductance de l'échantillon se produit pour certaines valeurs de la tension appliquée et se traduit par un pic de la dérivée seconde d^2I/dV^2.

L'explication qualitative de ce phénomène est simple : les électrons traversant la jonction polarisée sous une tension V acquièrent l'énergie cinétique eV. La substance constituant la barrière isolante (voir en page 3) possède des niveaux vibrationnels d'énergie E_i : chaque fois que l'énergie cinétique des électrons eV dépasse une valeur E_i, il y a interaction et appari-

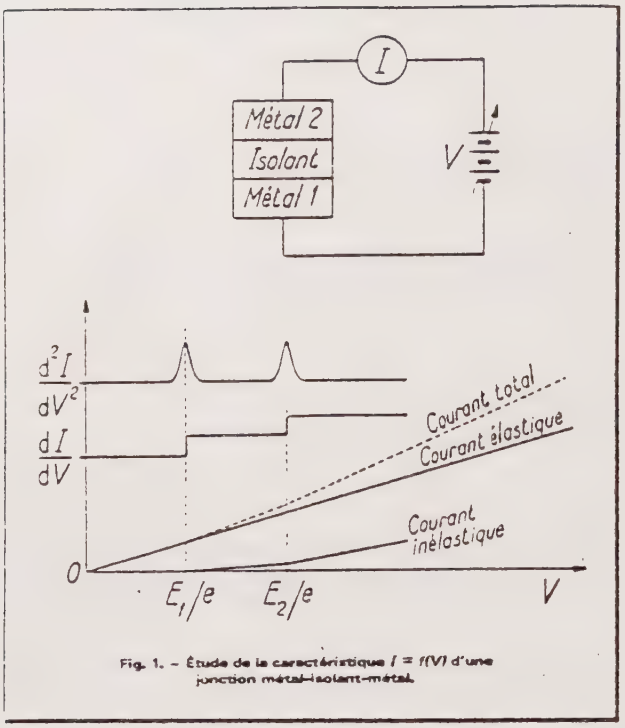
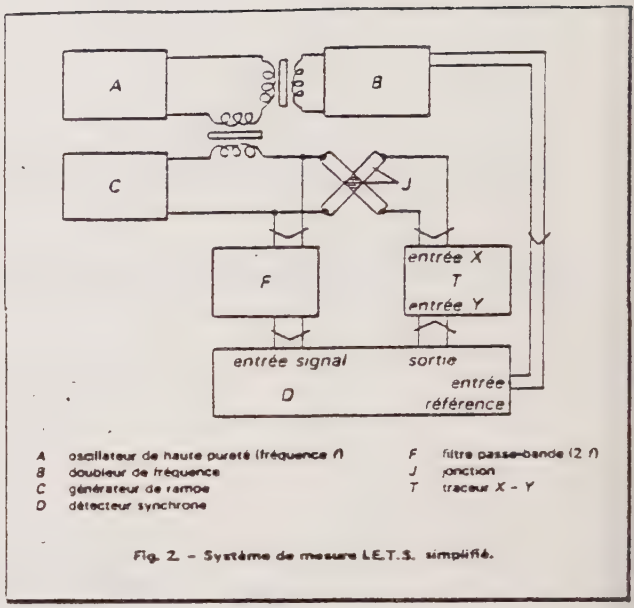


Fig. 1. – Étude de la caractéristique $I = f(V)$ d'une jonction métal-isolant-métal.



A oscillateur de haute pureté (fréquence f)
B doubleur de fréquence
C générateur de rampe
D détecteur synchrone
F filtre passe-bande (2 f)
J jonction
T traceur X – Y

Fig. 2. – Système de mesure I.E.T.S. simplifié.

tion d'un terme supplémentaire dans l'expression de la conductance de la jonction. Ce terme supplémentaire traduit l'apparition d'un *courant inélastique* qui s'ajoute au courant élastique.

Ainsi, sans qu'il soit nécessaire de connaître les détails du mécanisme de cette interaction, la simple application du principe de conservation de l'énergie

$$eV = E_i$$

rend compte de la position des pics.

Pour plus de détails sur les aspects théoriques de ce phénomène, le lecteur se reportera aux références bibliographiques. Il faut toutefois remarquer qu'il n'existe pas encore de théorie quantitative satisfaisante.

De cette discussion, il résulte que le champ d'investigation de cette technique est limité généralement aux niveaux vibrationnels parce que l'énergie cinétique maximale que l'on peut communiquer aux électrons tunnel est fixée à environ 1 eV par le claquage de la jonction. Toutefois, dans certains cas, des tensions de claquage allant jusqu'à 5 V ont pu être atteintes. Mais les jonctions sont alors instables et bruyantes.

L'interaction vibrationnelle d'une molécule avec un électron est plus efficace qu'avec une onde électromagnétique : la sensibilité de l'I.E.T.S est donc beaucoup plus grande que celle des spectroscopies IR et Raman (au moins d'un facteur 1 000).

Cette interaction n'obéit pas aux mêmes règles de sélection que l'interaction électromagnétique : la plupart des modes vibrationnels actifs en IR et(ou) en Raman sont actifs en I.E.T.S.

En fait, on ne connait pas encore de règles de sélection bien définies en I.E.T.S., mais il semble que des facteurs orientationnels interviennent. L'interaction serait permise seulement pour des modes perpendiculaires au plan de la jonction.

Méthode expérimentale

Méthode de détection de l'interaction.

Lorsque cette technique a commencé à être étudiée, il y a dix ans, les moyens d'acquisition de données au laboratoire étaient essentiellement analogiques. Il était donc important d'obtenir un résultat expérimental directement exploitable.

Comme on l'a vu sur la figure 1, les transitions, difficiles à observer sur la courbe

$$I = f(V)$$

apparaissent plus nettement sur la courbe dérivée seconde. En fait, au voisinage d'une transition, la jonction I.E.T.S. se comporte comme un dipôle non linéaire : si l'on superpose à la tension de polarisation continue V une composante alternative V_m à la fréquence f, il apparaît lors de la transition un terme de fréquence $2f$ qui est amplifié sélectivement, détecté par un démodulateur synchrone et appliqué à l'entrée Y d'un enregistreur, l'entrée X recevant la tension de polarisation de la jonction, que l'on fait varier entre 0 et 1 V par exemple (fig. 2).

On montre que l'application d'une tension de modulation V_m introduit un élargissement de raie égal à 1,22 e . V_m (soit 1 cm^{-1} pour $V_m = 0,1$ mV).

Par ailleurs, l'intensité du signal détecté, et donc le rapport signal/bruit, sont proportionnels à V_m : le choix optimal de cette tension résulte donc d'un compromis. On prend généralement une tension de modulation de l'ordre du millivolt.

L'influence de la fréquence de modulation ne semble pas avoir été étudiée. On utilise généralement une fréquence de quelques centaines à quelques milliers de Hertz, compatible avec les possibilités des détecteurs synchrones courants, et fournie par un oscillateur de haute pureté spectrale (en particulier exempt d'harmonique 2).

Bien entendu, tous les circuits électroniques actifs placés avant et après la jonction présentent eux-mêmes une certaine non-linéarité susceptible d'introduire un terme de fréquence $2f$, et il est très important de choisir judicieusement les composants utilisés et d'introduire un filtre passe-bande à la fréquence f et coupe-bande à la fréquence $2f$ en amont de la jonction, et réciproquement en aval.

Le choix de la source de polarisation de la jonction est aussi important : plusieurs auteurs emploient une batterie de piles au mercure, à faible bruit, associée à un potentiomètre entraîné par un servomoteur. Toutefois, les performances (en facteur de bruit et dérive thermique) des composants électroniques modernes autorisent la réalisation d'un générateur de rampe de tension sans composant électromécanique.

Le temps de mesure est actuellement encore long (quelques heures pour un spectre

I.E.T.S. vibrationnel complet), car il est nécessaire d'introduire au niveau de la détection synchrone une constante de temps de plusieurs secondes pour avoir un rapport signal/bruit acceptable.

Enfin, le spectre I.E.T.S. est dominé, au-dessous de 50 meV, par le spectre de photons des électrodes et de la couche d'oxyde intermédiaire (parasite ou introduite intentionnellement, comme on le verra au paragraphe suivant). On peut le réduire en utilisant une technique différentielle, par soustraction des signaux provenant de deux jonctions balayées simultanément, l'une contenant la substance étudiée et l'autre non.

On montre par ailleurs que la température T de l'échantillon introduit un terme $5{,}4\ kT$ dans l'expression de la largeur de raie ; il est donc indispensable de travailler à une température au plus égale à 4 K, ce qui est une des limitations de l'I.E.T.S.

A cette température, l'un au moins des métaux utilisés pour constituer la jonction peut être supraconducteur, ce qui décale d'environ 1 mV la position des pics (effet de la bande interdite), mais n'a pas d'incidence spectaculaire sur l'allure du spectre.

Préparation des jonctions.

L'électrode inférieure de la jonction est le plus souvent constituée d'aluminium déposé par sublimation sous vide sur une lamelle de verre ou de silice.

Une couche d'alumine homogène de 2 à 4 nm est ensuite formée par exposition à un plasma d'oxygène (décharge électrique) sous pression réduite.

La substance à étudier peut être introduite à ce stade en exposant l'électrode oxydée à ses vapeurs (procédé assez peu efficace, car difficile à contrôler), ou en déposant une goutte de produit puis en centrifugeant l'excès, ou encore en trempant l'électrode dans une solution puis en évaporant l'excès de solvant.

La contre-électrode est ensuite déposée perpendiculairement, par sublimation, à travers un masque adéquat. On forme en fait simultanément plusieurs jonctions (dont les dimensions typiques sont 0,2 à 1 mm), afin de pouvoir sélectionner aisément la meilleure jonction obtenue avec un produit donné (les critères de sélection seront définis ci-après), ou pour une mesure différentielle.

La contre-électrode est faite généralement en plomb. D'autres métaux ont été utilisés : Sn, In, Ag, Cu, Zn, Au. Mais les jonctions obtenues sont alors plus bruyantes et la substance adsorbée subit des dégradations lors du dépôt de la contre-électrode (la jonction doit être refroidie à l'azote liquide).

Le choix de l'aluminium pour l'électrode inférieure est dû au fait que ce métal se recouvre facilement, par oxydation contrôlée, d'une couche uniforme d'oxyde. Le magnésium possède aussi cette propriété, et a également été employé. Le taux de remplissage de cette couche d'oxyde par la substance étudiée est faible (1/10 à 1/100 de couche monomoléculaire), et cela explique la faible contribution du courant inélastique au courant total traversant la jonction.

On pourrait espérer s'affranchir de la nécessité de la couche d'oxyde en réalisant directement une couche monomoléculaire parfaitement homogène de la substance étudiée, mais cela n'est actuellement possible que dans deux cas particuliers :

- formation de films monomoléculaires d'acides gras (ou de molécules greffées sur une chaîne d'acide gras) par la méthode de Langmuir-Blodgett ;

- électropolymérisation de certains dérivés insaturés (acroléine et nitrile acrylique).

Dans ces deux cas, les systèmes obtenus n'ont pas actuellement été étudiés par I.E.T.S., car il n'existe pas encore de technique permettant de transférer un film moléculaire préparé selon l'une de ces méthodes sur une électrode métallique exempte de couche d'oxyde superficiel : l'épaisseur totale de la barrière isolante, résultant de la superposition de ces deux couches, est trop grande (plus de 10 nm) pour qu'il puisse y circuler un courant tunnel.

La qualité des jonctions Al-oxyde dopé-Pb est contrôlée, avant prise du spectre I.E.T.S., par une mesure en continu de leur résistance, qui doit être de l'ordre de 100 à 1 000 ohms (la résistance augmente avec le degré de dopage ; une jonction de résistance trop élevée est bruyante et instable).

Lorsque l'on refroidit la jonction, sa résistance doit augmenter (un comportement inverse traduit l'existence de ponts métalliques) et finalement, à 4 K et sous une tension continue de l'ordre du millivolt, on doit observer une forte augmentation de la résistance à cause de la bande interdite du plomb supraconducteur.

La mesure est généralement effectuée en polarisant l'électrode de plomb positivement par rapport à l'électrode d'aluminium. Dans le sens inverse, la position des pics est inchangée, mais le rapport signal/bruit décroît, ce que l'on interprète en considérant que, dans le second cas, l'électron cède son énergie à la molécule dopante avant de traverser la barrière ; l'intensité du courant inélastique est donc plus faible.

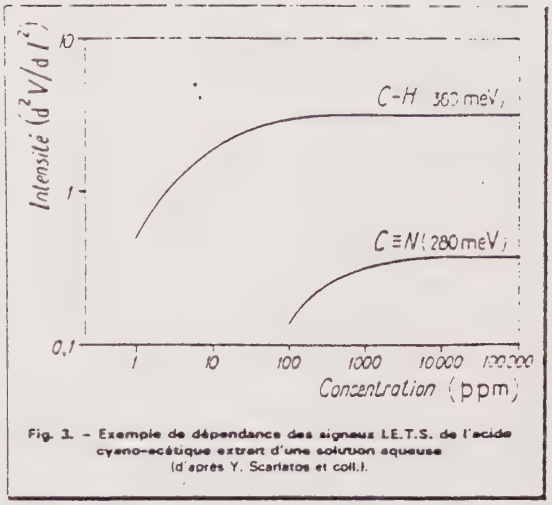


Fig. 3. – Exemple de dépendance des signaux I.E.T.S. de l'acide cyano-acétique extrait d'une solution aqueuse (d'après Y. Scarlatos et coll.).

Domaines d'application de l'I.E.T.S. en spectroscopie vibrationnelle. Caractères spécifiques

Deux conséquences importantes résultent directement de la technique d'observation des spectres I.E.T.S. :

1) la surface d'une jonction I.E.T.S. étant de l'ordre de 0,1 mm^2, un taux de recouvrement minimal de 1/100 monocouche conduit à un nombre de molécules détectables de l'ordre de 10^{10}, soit 10^3 à 10^5 fois moins que par IR : l'I.E.T.S. est donc une technique très sensible ;

2) le processus de dopage implique une adsorption dans une couche d'oxyde ; cela entraîne une interaction chimique avec l'adsorbat : par exemple, les acides carboxyliques sont fixés sous forme d'anion carboxylate $R\text{-}COO^-$ (cela est un phénomène très général, que l'on retrouve dans les études IR et Raman d'acides adsorbés sur une surface métallique).

La nature de cette chimisorption, dont le mécanisme n'a pas encore été étudié, entraîne une saturation rapide des signaux I.E.T.S lorsque l'adsorbat est extrait d'une solution (aqueuse ou autre) par trempage d'une jonction vierge. La figure 3 illustre la dépendance de l'intensité des signaux I.E.T.S. d'un acide cyano-acétique en solution aqueuse, exprimée en unité arbitraire (d^2V/dI^2) par rapport à la concentration en ppm (en masse). La saturation est obtenue rapidement (pour une valeur qui dépend de la bande considérée). Ainsi l'I.E.T.S. vibrationnelle ne peut pas être employée comme technique de dosage.

La haute sensibilité de l'I.E.T.S. et la facilité d'adsorption de certaines substances sur les jonctions rendent celles-ci très facilement contaminables par les polluants les plus variés (huile primaire des groupes de pompage, polluants atmosphériques), la fabrication des jonctions étant pour cette raison l'une des étapes les plus délicates de l'investigation.

Par ailleurs, les conditions physiques du dopage imposent de nombreuses restrictions sur la nature des substances qui peuvent être effectivement étudiées.

Domaines

L'examen des spectres publiés, dont on trouvera en exemple à la figure 4 le spectre de

la cytosine extraite d'une solution aqueuse, permet de séparer le champ d'application de la spectroscopie I.E.T.S. vibrationnelle en trois domaines principaux.

1) Chimie des surfaces.

a) Catalyse hétérogène : une étude I.E.T.S. de CO chimisorbé sur Rh supporté sur alumine a été faite. Mais les spécialistes de la catalyse hétérogène reprochent à l'I.E.T.S. d'être encore beaucoup trop qualitative, et de ce fait de poser plus de questions qu'elle n'en résout.

b) Adhésion : étude de la polymérisation d'une colle époxyde.

2) Détection de traces de substances organiques.

C'est l'un des domaines où l'I.E.T.S. donne les résultats les plus spectaculaires, avec l'aptitude de l'électrode aluminium-alumine à extraire d'une solution aqueuse des traces de certaines substances par simple immersion.

Bien que le champ d'investigations exact reste encore à définir, on a étudié par cette méthode des acides carboxyliques légers, des acides aminés ainsi que les produits d'ozonisation du phénol en solution aqueuse.

On pourrait par exemple piéger les étapes intermédiaires d'une réaction chimique en phase aqueuse, à condition de mieux connaître le mécanisme et la sélectivité de la fixation.

3) Spectroscopie vibrationnelle de composés d'origine ou d'intérêt biologiques.

L'I.E.T.S. permet de travailler sur de très faibles quantités de substances dont la préparation est parfois longue et coûteuse.

En dehors des acides aminés déjà cités, on a étudié l'adénine, l'uridine 5'monophosphate, la cytidine 5 diphosphate disodique, l'ADN (acide désoxyribonucléique) de thymus de veau.

L'I.E.T.S. présente toutefois un certain manque de résolution, comparée à d'autres techniques telles que la spectroscopie Raman.

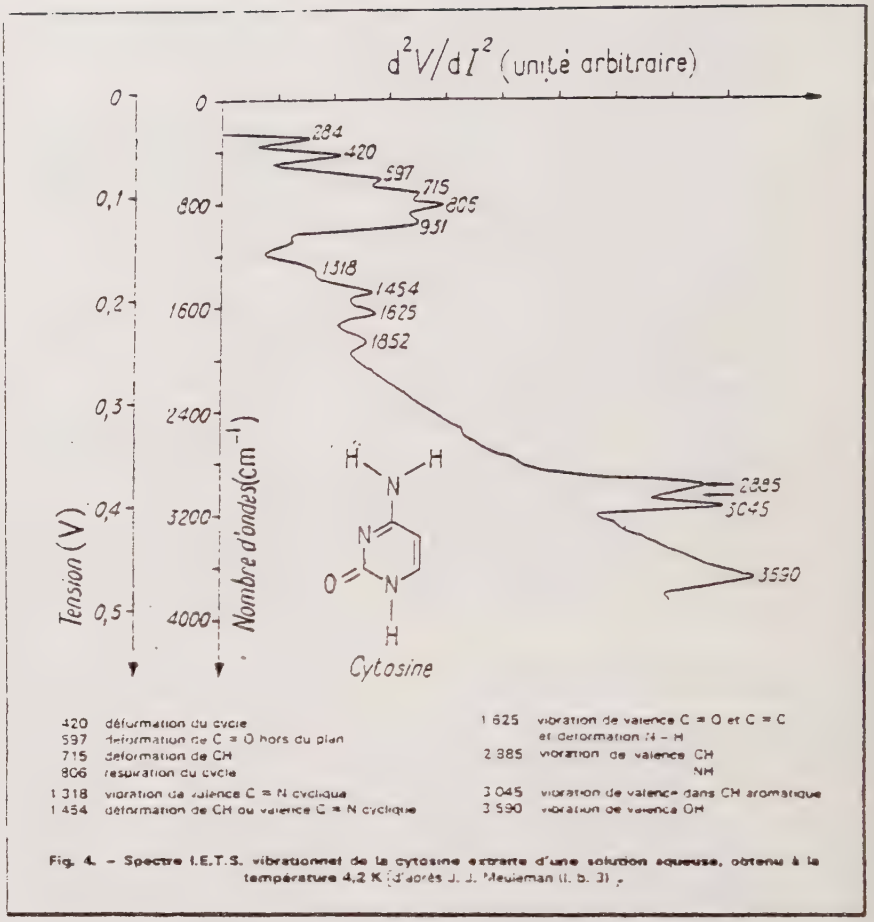


Fig. 4. – Spectre I.E.T.S. vibrationnel de la cytosine extraite d'une solution aqueuse, obtenu à la température 4,2 K (d'après J. J. Meuleman [I. b. 3]).

Conclusion et perspectives.

Comme toutes les techniques nouvelles, la spectroscopie vibrationnelle I.E.T.S. souffre d'une détermination insuffisante de ses bases théoriques, gênant l'interprétation quantitative des spectres obtenus, et d'une optimisation également insuffisante des aspects expérimentaux.

Sa puissance tient essentiellement à son extraordinaire sensibilité, qui en fait un des rares outils physico-chimiques opérant à l'échelle moléculaire.

Son développement a commencé à une époque où les moyens d'analyse accessibles au physico-chimiste étaient essentiellement analogiques, d'où le recours à la méthode de double dérivation de la caractéristique courant-tension, qui conduit à un spectre

$$d^2I/dV^2 = f(V)$$

directement observable sur un simple traceur *X-Y*.

Depuis cette époque, la révolution microélectronique met à la disposition du physico-chimiste moderne des moyens d'acquisition et de traitement de données beaucoup plus puissants, qui devraient permettre de se passer de l'artifice de la double dérivation, éliminant ainsi l'élargissement de raie dû à la modulation, qui constitue l'une des principales limites à la résolution de l'I.E.T.S.

En particulier dans le domaine de la biologie, l'I.E.T.S. pourrait devenir ainsi un outil d'investigation privilégié, d'autant plus que, par une étrange coïncidence, de nombreux systèmes membranaires (tels que le thylakoïde des chloroplastes) ont précisément l'épaisseur requise pour le passage d'un courant tunnel (4 nm).

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. HANSMA (P.-K.). – *Inelastic electron tunneling.* Physics Letters (C) (NL) *30 C*, n° 2, avr. 1977.
2. WOLFRAM (T.). – *Inelastic electron tunneling spectroscopy.* Sonnger Verlag Series in Solid State Sciences Vol. 4. 1978.
3. MEULEMAN (J.-J.). – *Contribution à la spectroscopie par effet tunnel inélastique des électrons.* Thèse 1978 Université de Paris VI.

ANNEXE III

ETUDE et REALISATION D'UN APPAREIL d'ETUDE de VARIATION de PERMATIVITE DIELECTRIQUE ou SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE en HAUTE FREQUENCE

-o-o-o-o-o-

O.E. ANITOFF

INTRODUCTION.

Diverses modifications de systèmes organiques s'accompagnent de variations de constante diélectrique : par exemple, lors d'une réaction de polymérisation (1) ou lors de l'irradiation de chloroplastes (2).

Le comportement diamagnétique anormal d'une solution aqueuse de lysozyme a été également signalé (3), bien que ce résultat n'ait pas été retrouvé par d'autres auteurs (4).

Etant intéressés par l'étude de l'étape primaire de la photosynthèse et pensant que cette étape doit s'accompagner d'effets diélectriques ou même magnétiques, nous avons réalisé un appareil destiné à enregistrer les variations de constantes réactives d'un système en fonction de divers paramètres extérieurs tels que température, irradiation, champ magnétique.

I. - PRINCIPE.

Notre appareil exploite la variation de fréquence d'un oscillateur haute fréquence. Selon que l'échantillon étudié se trouve placé dans le champ du bobinage oscillateur ou entre les électrodes d'un condensateur d'accord, cette variation est associée à une variation de susceptibilité magnétique ou de

constante diélectrique. De nombreux appareils de mesure de constante diélectrique ou de susceptibilité magnétique basés sur ce principe ont été décrits (5, 6, 7).

Compte tenu de la haute stabilité requise, deux types d'éléments actifs peuvent être envisagés pour la réalisation d'un oscillateur HF de conception moderne : le transistor à effet de champ (JFET ou MOSFET) et la diode tunnel.

L'emploi d'un transistor à effet de champ présente le double avantage de fournir un niveau de sortie élevé et de permettre un couplage au bobinage oscillateur par diviseur capacitif. En utilisant un MOSFET de pente élevée (10 mA/V), il est possible d'avoir un couplage assez faible au circuit oscillant, ce qui réduit les fluctuations de fréquence dues aux variations des capacités parasites du MOSFET avec la température et la tension d'alimentation.

En contrepartie, nous avons constaté qu'un oscillateur équipé d'un MOSFET était sensible au champ magnétique, alors qu'un oscillateur à diode tunnel semble ne pas présenter cet inconvénient (7).

Le signal haute fréquence traverse un étage séparateur-abaisseur d'impédance, puis est appliqué à un compteur dont le rôle est de transformer une faible variation de fréquence en tension, avec éventuellement traitement ultérieur (dérivations, par exemple).

II. - CONCEPTION DE L'OSCILLATEUR.

Le schéma de l'oscillateur est représenté figure 1.

L'oscillateur proprement dit est équipé d'un MOSFET à 2 portes, dont la tension d'alimentation est stabilisée à moins de 0,1 mV. Le circuit oscillant est constitué de condensateurs au mica argenté et d'un bobinage de cuivre sur mandrin téflon rainuré (le bobinage est effectué après avoir plongé le mandrin dans l'azote liquide, de sorte qu'en se réchauffant à la température ambiante, il se dilate et maintient le fil bien tendu dans la gorge).

L'oscillateur est suivi d'un étage séparateur et d'un abaisseur d'impédance, qui assure une isolation suffisante vis-à-vis des variations mécaniques ou thermiques d'impédance du câble coaxial de sortie. Le tout est installé de façon très rigide dans un boîtier usiné dans un bloc de duralumin.

L'inertie thermique de cet ensemble est suffisante pour pouvoir se dispenser de régulation thermique : pour une fréquence de travail de 16 Mz , la dérive thermique est voisine, 1 h. après la mise sous tension, de 0,15 Hz/s et, de plus, la dérive thermique est linéaire.

La variation de fréquence en fonction du champ magnétique est représentée figure 2, ainsi que le résultat d'un essai à blanc avec enregistrement automatique (voir paragraphe IV).

L'effet de la variation de tension d'alimentation sur la fréquence de l'oscillateur a été étudié avec une autre configuration d'oscillateur plus fortement couplé au circuit oscillant, celui-ci étant fortement amorti par un écran électrostatique. La capacité de bobinage oscillateur - G_1 étant alors de 270 pF.

Dans ces conditions, la courbe $\Delta F = \delta (V_{alimentation})$ présente deux extrêmes, en raison de la forte variation du point de fonctionnement du MOSFET lorsque V_{G_2S} diminue (figure 3).

Avec un couplage plus faible, ce phénomène disparaît. La pente de la courbe reste voisine de 1 kHz/V, ce qui signifie que pour une stabilité meilleure que 1 Hz, la tension d'alimentation doit être régulée à moins d'1 mV.

III. - MESURE DE LA FREQUENCE.

A. Introduction.

Soit F la fréquence de l'oscillateur :

$$F = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$

C étant la capacité d'accord résultante de la mise en série des différentes capacités du circuit

$$\frac{\Delta F}{F} = -\frac{1}{2}\,\frac{\Delta(LC)}{LC} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta C}{C}\right)$$

1) Pour une précision de mesure choisie ΔF_o, le temps de mesure minimum est :

$$\tau_o = \frac{1}{\Delta F_o}$$

(En réalité, dans l'appareil réalisé, le temps de mesure est $\tau = 2\,\tau_o$).

2) Pour un temps de mesure fixé (si ce temps est trop long, les fluctuations mécaniques ou thermiques de la fréquence de l'oscillateur peuvent devenir gênantes), ΔF_o représente l'erreur logique de mesure. Son importance relative est minimisée si $\Delta F/\Delta F_o$ est le plus grand possible, donc F maximisé (ΔL ou ΔC étant déterminés par les phénomènes étudiés et la construction des cellules capacitives ou inductives).

3) F est limité à la fréquence maximum de fonctionnement du compteur, soit 30 MHz environ avec un premier étage diviseur en technologie LS.

La fréquence de fonctionnement de l'oscillateur doit être la plus élevée possible, mais on est limité dans ce domaine par la stabilité mécanique du circuit oscillant.

De plus, le phénomène étudié peut dépendre de la fréquence en particulier s'il s'agit d'un phénomène coopératif mettant en jeu un temps de relaxation relativement long.

On a donc intérêt à élever la fréquence de l'oscillateur par multiplication, dans les limites permises par le compteur. Dans le cas d'un oscillateur 3,5 MHz, un exemple de tripleur de fréquence est représenté figure 4.

B. Description du compteur.

Le principe de fonctionnement des fréquencemètres numériques est classique (description d'un montage pratique : 8).

Celui que nous avons réalisé présente les particularités :

- de fonctionner en dépassement de gamme, puis nous ne sommes intéressés que par de faibles variations d'une fréquence beaucoup plus élevée,
- d'avoir une sortie analogique, afin de permettre l'enregistrement direct de courbes de variations de fréquence en fonction de divers paramètres extérieurs.

Le schéma complet (sauf les circuits d'alimentation, classiques, délivrant $\pm$ 12 V, + 5 V et + 24 V) est représenté sur les figures 5 - 6 - 7.

L'horloge interne est fournie par une base de temps de haute stabilité (5.10^{-10}/jour après 1 semaine; 10^{-11} à court terme) du type B 1325 d'OSCILLOQUARTZ.

Après mise en forme et division, on obtient une impulsion positive de 1 ms à 16 s qui définit le temps de mesure, donc la résolution en fréquence (1 kHz à 1/16 Hz). Le temps de mesure égale la durée de deux impulsions (plus le temps de transfert, négligeable en général).

En ce qui concerne le compteur proprement dit, le signal d'entrée est mis en forme par un trigger constitué de 2 N 2369 - 2/3 SN 7410. La logique de commande (SN 7473, 2 x SN 74121) fabriqué à partir du signal d'horloge les signaux d'ouverture de porte (1/3 SN 7410), de transfert et de remise à zéro.

Le comptage est effectué en hexadécimal 8 BITS (SN 74LS 93- SN 7493 - 2 x SN 7475), converti en courant par le convertisseur D/A MC 1508 L-8 dont la tension de référence est fournie par la ligne 5 V, qui s'est avérée suffisamment stable (fluctuation périodique de $\pm$ 4 mV), suivie d'un convertisseur courant-tension (741) (9).

On obtient à ce niveau une tension proportionnelle à la variation de fréquence d'entrée (7,5 V pour une variation de 256 ΔF_o).

Pour étendre les possibilités de l'appareil, un filtre passe bas (MLM 310) suivi d'un dérivateur (MC 1456) fournit également la dérivée par rapport au temps de cette tension.

IV. - EXEMPLE D'APPLICATION.

Nous avons examiné au moyen de cet appareil la variation de susceptibilité magnétique d'une solution aqueuse de lysozyme en fonction du champ magnétique, afin de vérifier le comportement anormal décrit par certains auteurs (3).

L'échantillon, une solution aqueuse à 0,1 % ou 0,03 % de lysozyme, est placée à l'intérieur du bobinage oscillateur de la cellule 16 MHz, elle-même placée dans l'entrefer d'un électroaimant, dont le champ magnétique peut varier entre 0 et 3000 Gauss.

Le dispositif expérimental est représenté figure 8.

Afin d'obtenir un balayage de champ magnétique linéaire en fonction du temps, l'électroaimant étant alimenté par un générateur de courant commandé en tension, nous avons réalisé un petit générateur de rampe très simple (voir figure 3 bas).

L'oscillateur MOSFET s'est avéré être sensible au champ magnétique, mais la dérive est linéaire (figure 2). Elle doit vraisemblablement provenir d'une variation du point de fonctionnement du MOSFET par suite d'un effet HALL.

Le résultat de 6 essais, sans échantillon, avec enregistrement automatique, est représenté figure 9 (haut).

La variation de fréquence entre deux mesures successives représente la hauteur d'une marche. Si cette variation est linéaire, la hauteur des marches est constante, et c'est ce qui apparaît sur le diagramme de la figure 2 (bas), où sont représentées les moyennes des hauteurs successives des marches de la figure 9 haut. Ainsi, l'existence d'une dérive thermique ou magnétique ne gêne pas la recherche d'effets non linéaires.

Dans le cas d'une solution aqueuse de lysozyme à 0,1 % ou 0,03 %, un résultat typique, traité comme précédemment, est représenté figure 9 bas : la hauteur de marches est également constante selon que d'après (3), on devrait observer une forte variation de susceptibilité magnétique (de l'ordre de 10^{-6}/gramme entre 400 et 700 G),

Soit $L = L_o (1 + 4\pi\Theta K)$

avec L_o=inductance du circuit oscillant en l'absence d'échantillon

Θ =coefficient de remplissage ≠≠ rapport de volumes de l'échantillon et de la bobine ≠≠ 0,1

K= susceptibilité volumique de l'échantillon

$$K = p\chi$$

avec p = masse spécifique de l'échantillon

χ = susceptibilité spécifique

soit

$$\Delta F = - \frac{1}{2} F \frac{\Delta L}{L} = - \frac{1}{2} F \frac{L_o \, 4\pi \, \Theta \, p\Delta \, \chi_s}{L_o}$$

$$\boxed{\Delta F = - 2\pi F \, \Theta \, \rho \, \Delta\chi}$$

Avec $\Delta\chi \simeq - 10^{-6}/g$ $\quad p = 1 \ g/cm^3$ $\quad \Theta = 0,01$ $\quad F = 16$ MHz

$$\Delta F = + 2\pi 16.0,1 \simeq \underline{+ 10 \text{ Hz}}$$

Une variation aussi importante serait facilement visible, alors que les fluctuations observées sont de l'ordre de 1 Hz.

Nous ne retrouvons donc pas l'effet signalé par (3), qui n'a pas non plus été retrouvé par (4).

Il est toutefois possible qu'à la fréquence de travail élevée que nous avons adoptée, un effet magnétique coopératif ne soit plus observable à cause d'un temps de relaxation trop long.

ADDENDUM.

Nous avons construit une cellule de mesure permettant un coefficient de remplissage Θ quatre fois plus grand, donc quatre fois plus sensible, et d'une stabilité mécanique et thermique analogue à la précédente. Les résultats d'investigation en présence de champ magnétique restent négatifs.

BIBLIOGRAPHIE

(1) FELLNER-FELDEGG A.N. 118 HEWLET-PACKARD

(2) R.A. BOGOMOLNI - M.P. KLEIN
Nature vol. 258 p. 88-89 6 Nov. 1975

(3) N.A.G. ANNED, J.M. CAZDERWAD, H. FROHLICH, C.W. SMITH
Physics Letters vol. 53 A n° 2 1975 p. 129-130

(4) G. CARERI, L. DE ANGELIS, E. GRATTON, C. MESSANA
Physics Letters vol. 60 A n° 5 1977 p. 490-491

(5) S. JOUSSOT-DUBIEN, B. LEMANCEAU, A. PACAULT
J. Chim. Phys. 198/1956

(6) H.G. EFFEMEY, D.F. PARSONS, J. O'M BOCKRIS
J. Sci. INSTR. 32, 99/1955

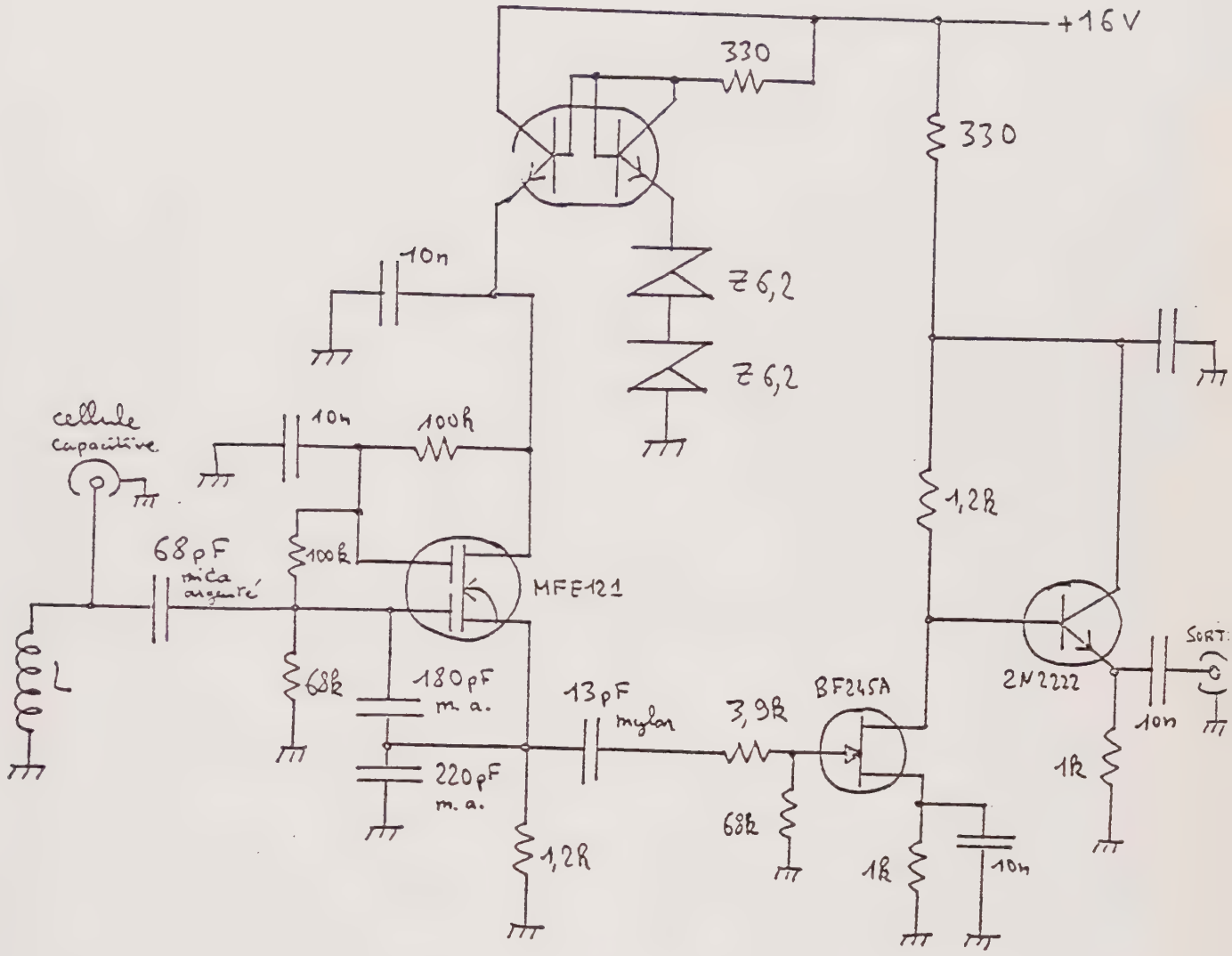
(7) CRMG T. VAN DEGRIFT Rev. Sci. Instrum
Vol. 46, n° 5, May 1975

(8) F. THOBOIS - LE HAUT PARLEUR n° 1392/1396/1401/1405

(9) MANUEL MOTOROLA Vol. 6 (Linear integrated circuits)
p. 8-209/8-222

FIG 1

OSCILLATEUR 16 MHZ



L = 2,30 µH

13 spires 8/10e

mandrin Teflon { r = 14,5 mm
noyau { l = 47 mm

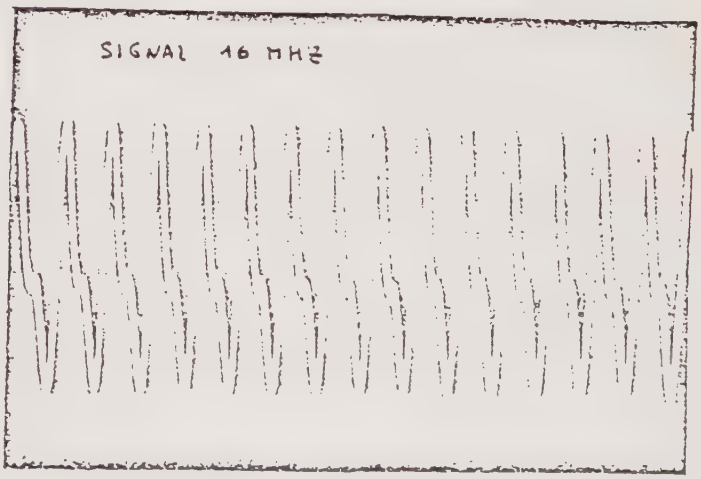
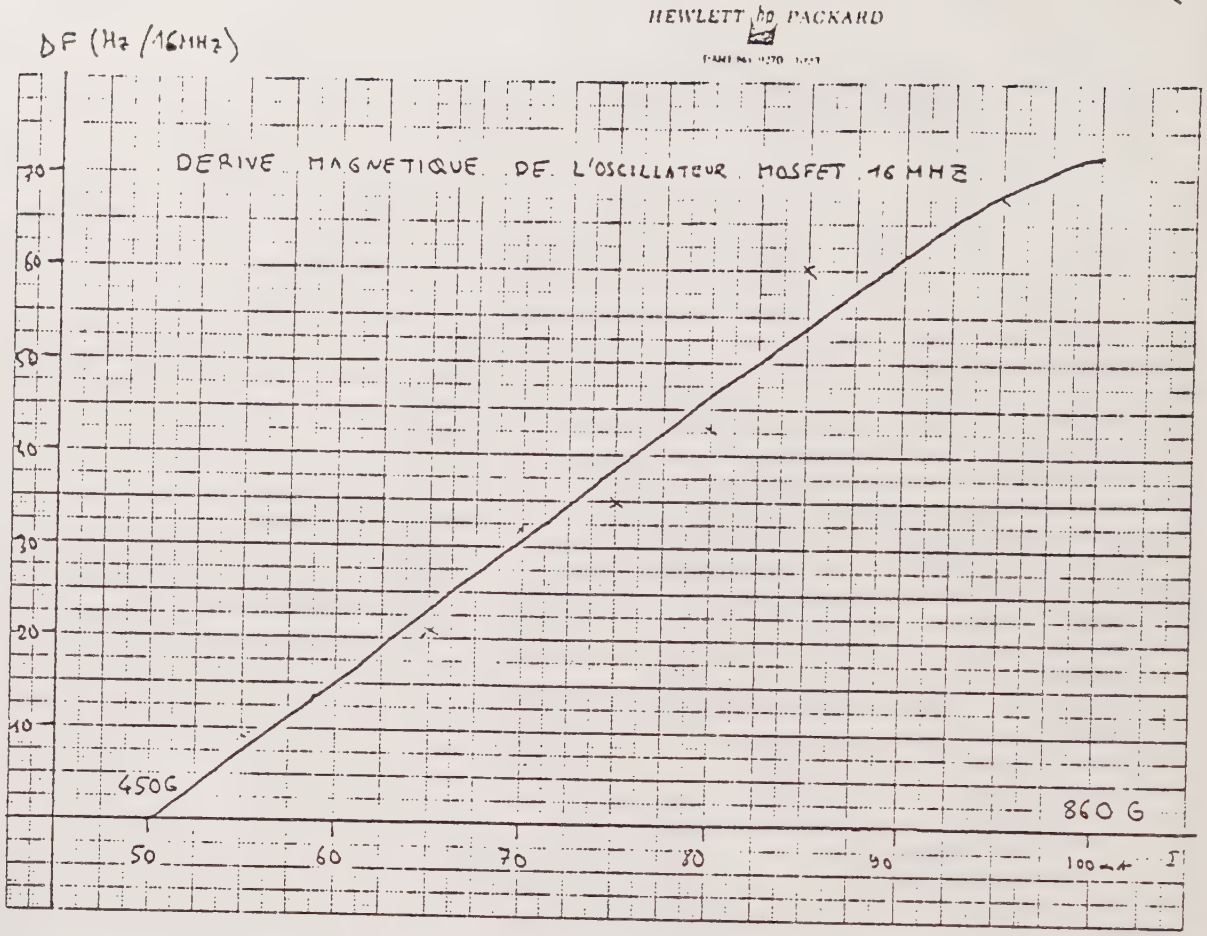


FIG 2


HEWLETT PACKARD
ΔF (Hz / 16 MHz)
DERIVE MAGNETIQUE DE L'OSCILLATEUR MOSFET 16 MHZ
70
60
50
40
30
20
10
450G
860 G
50
60
70
80
90
100
I

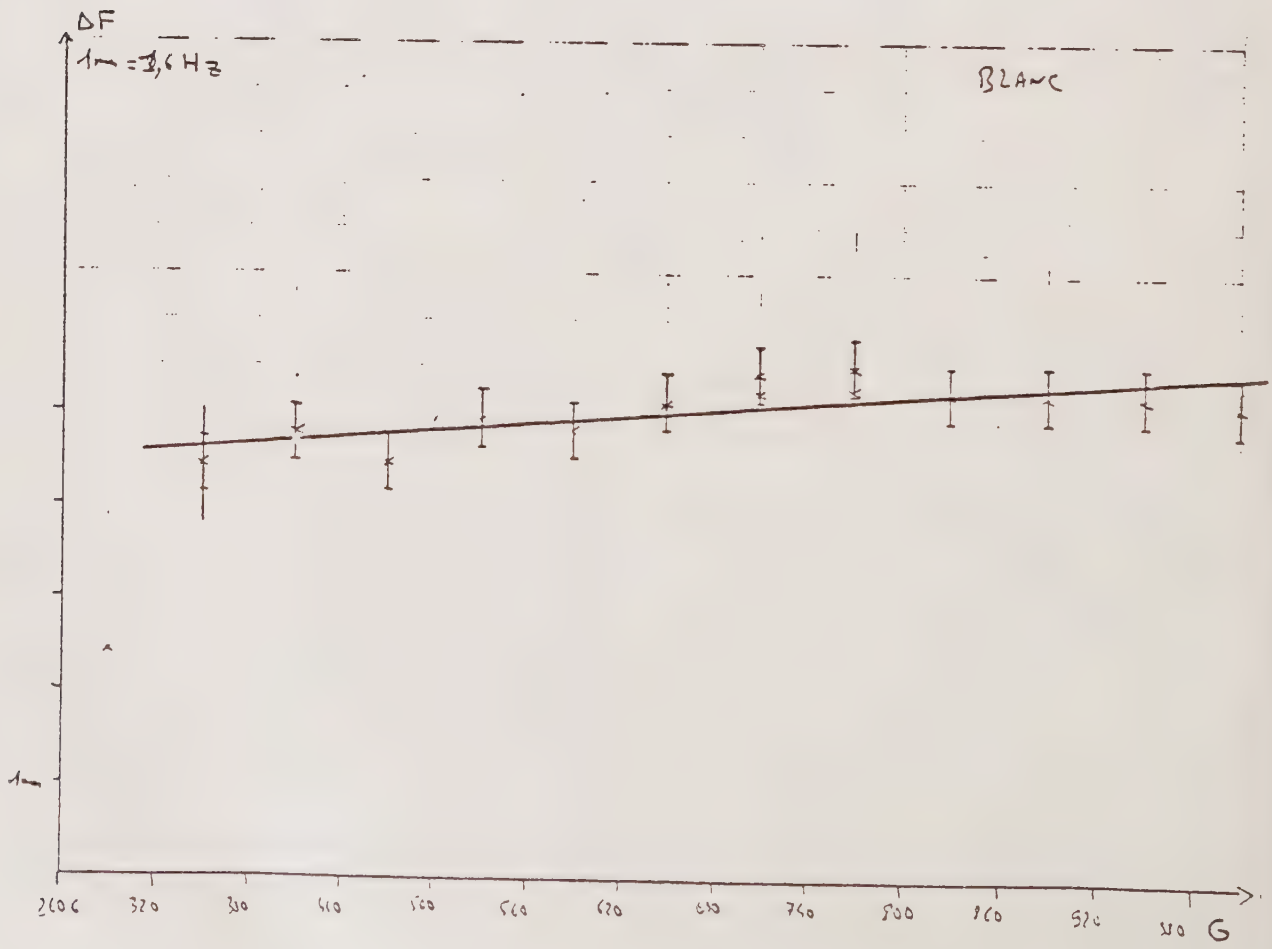

ΔF
1 = 1,6 Hz
BLANC
1
2600
320
360
460
560
660
720
820
880
960
920
980 G

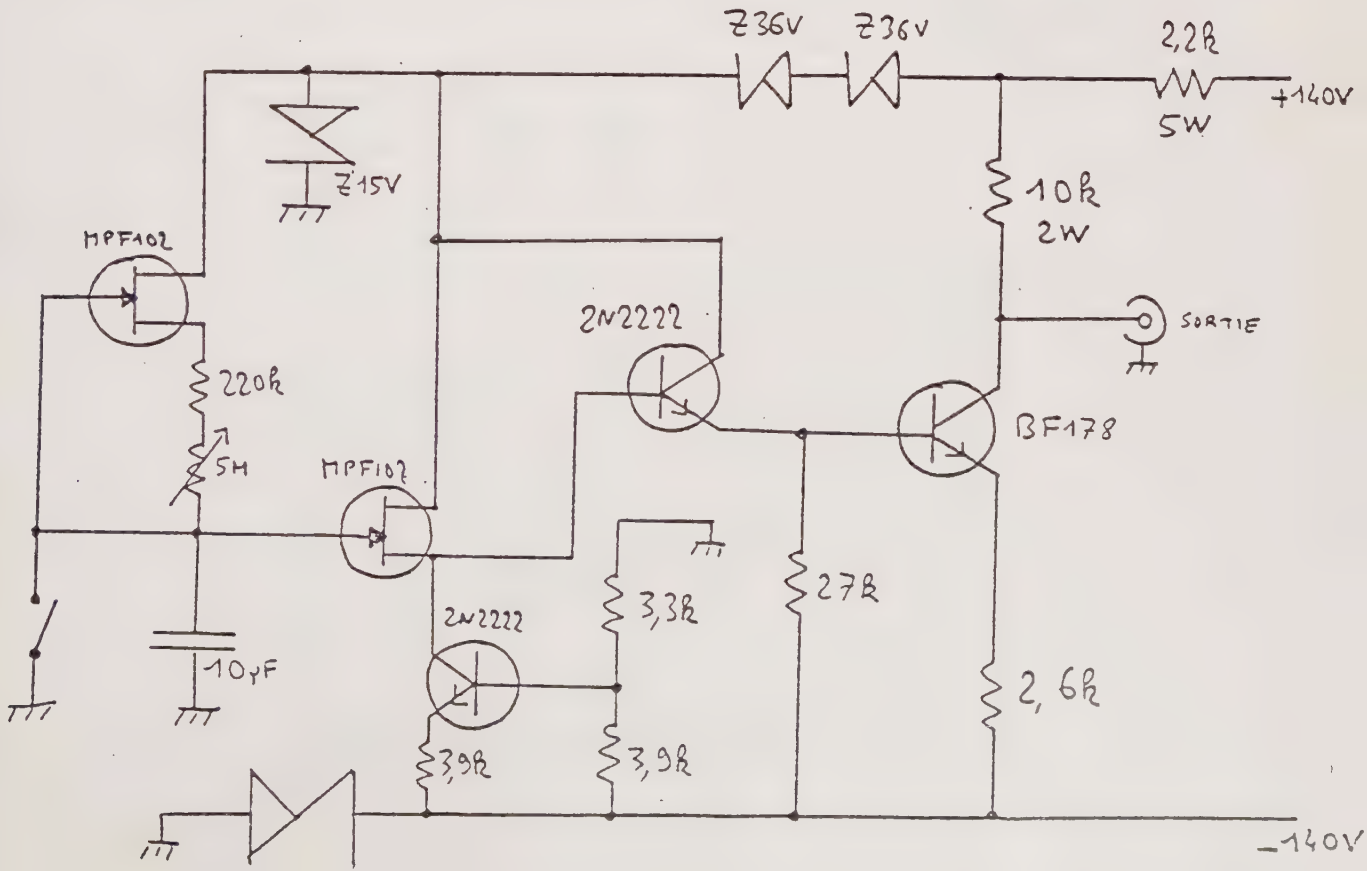
FIG 3

OSCILLATEUR EM2 / FET6

VARIATION FREQUENCE / TENSION D'ALIMENTATION

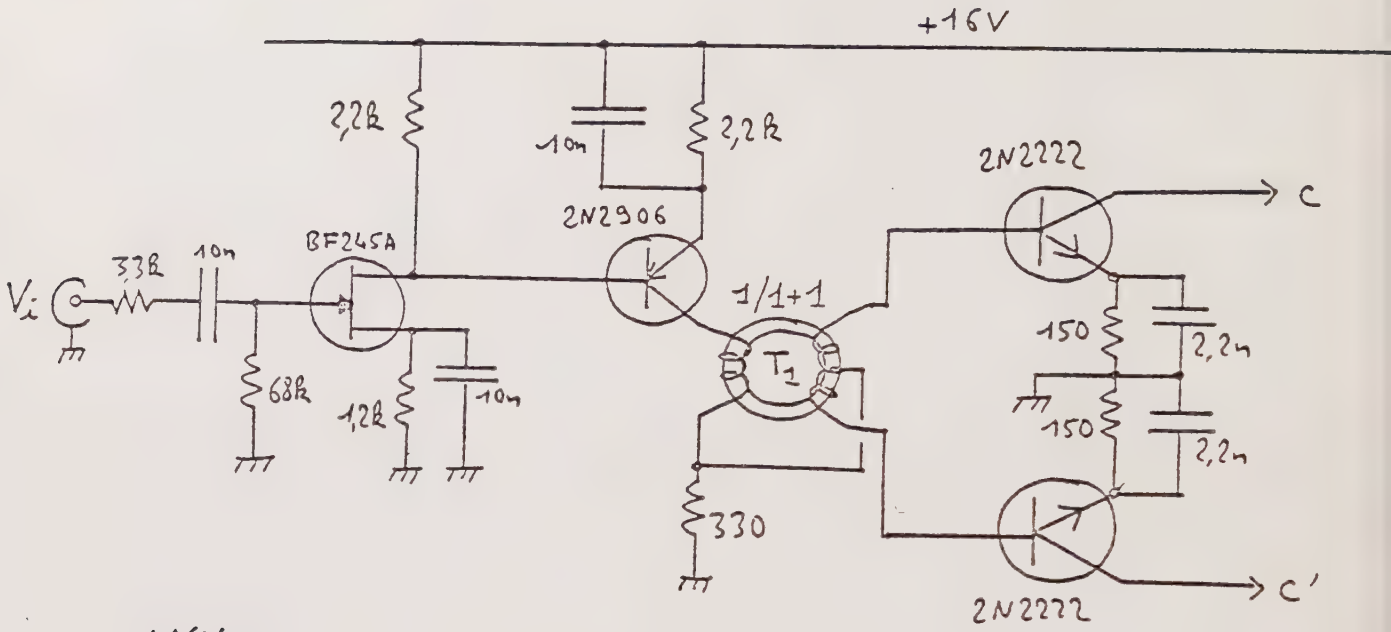
HEWLETT hp PACKARD

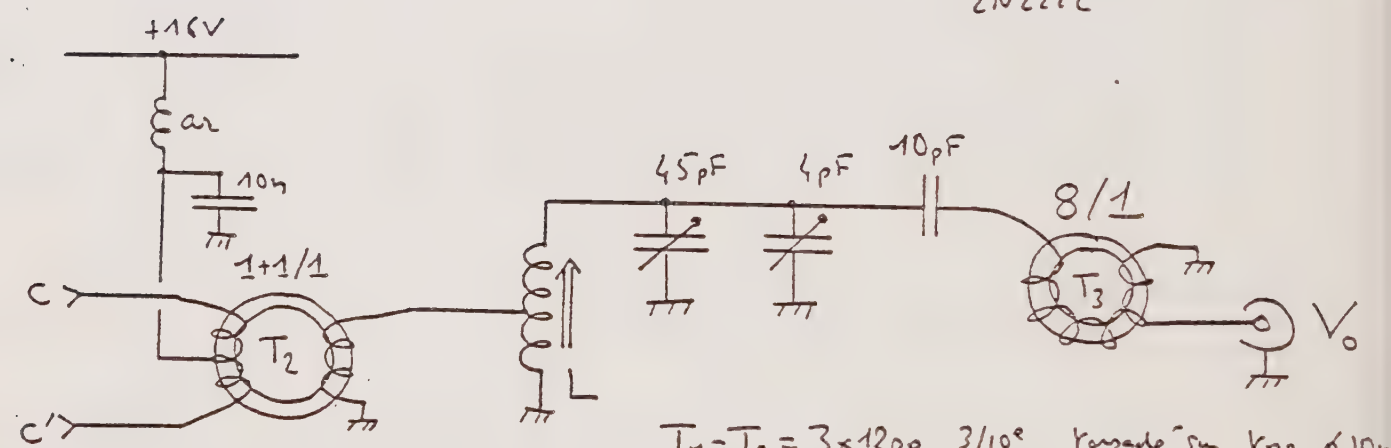
GENERATEUR DE RAMPE +60 ↘ +5V



TRIPLEUR 3,5 / 10,5 MHZ

FIG 4





$T_1 = T_2 = 3 \times 12$ op 3/10e vernade sur Vre ø 10m

$T_3 = 12$ op sur Vre ø 10 mm prise à 1,5 op

$L = 24$ op prise médiane 3/10e sur mandrin ø 5 mm avec noyau

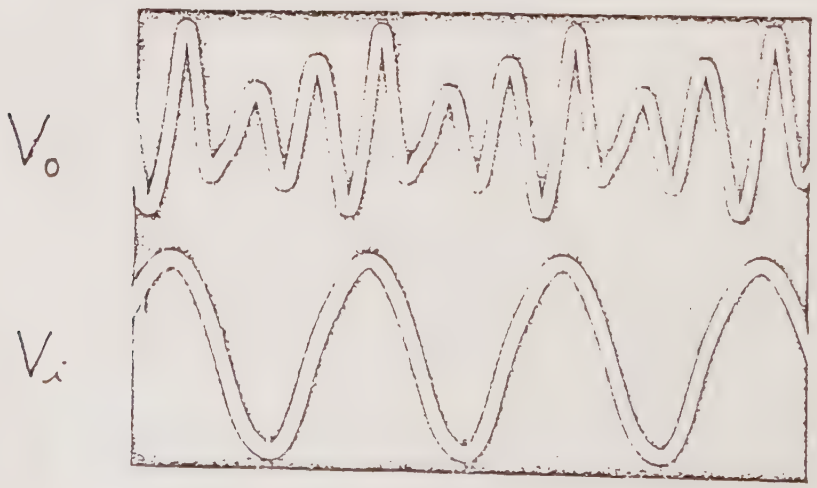
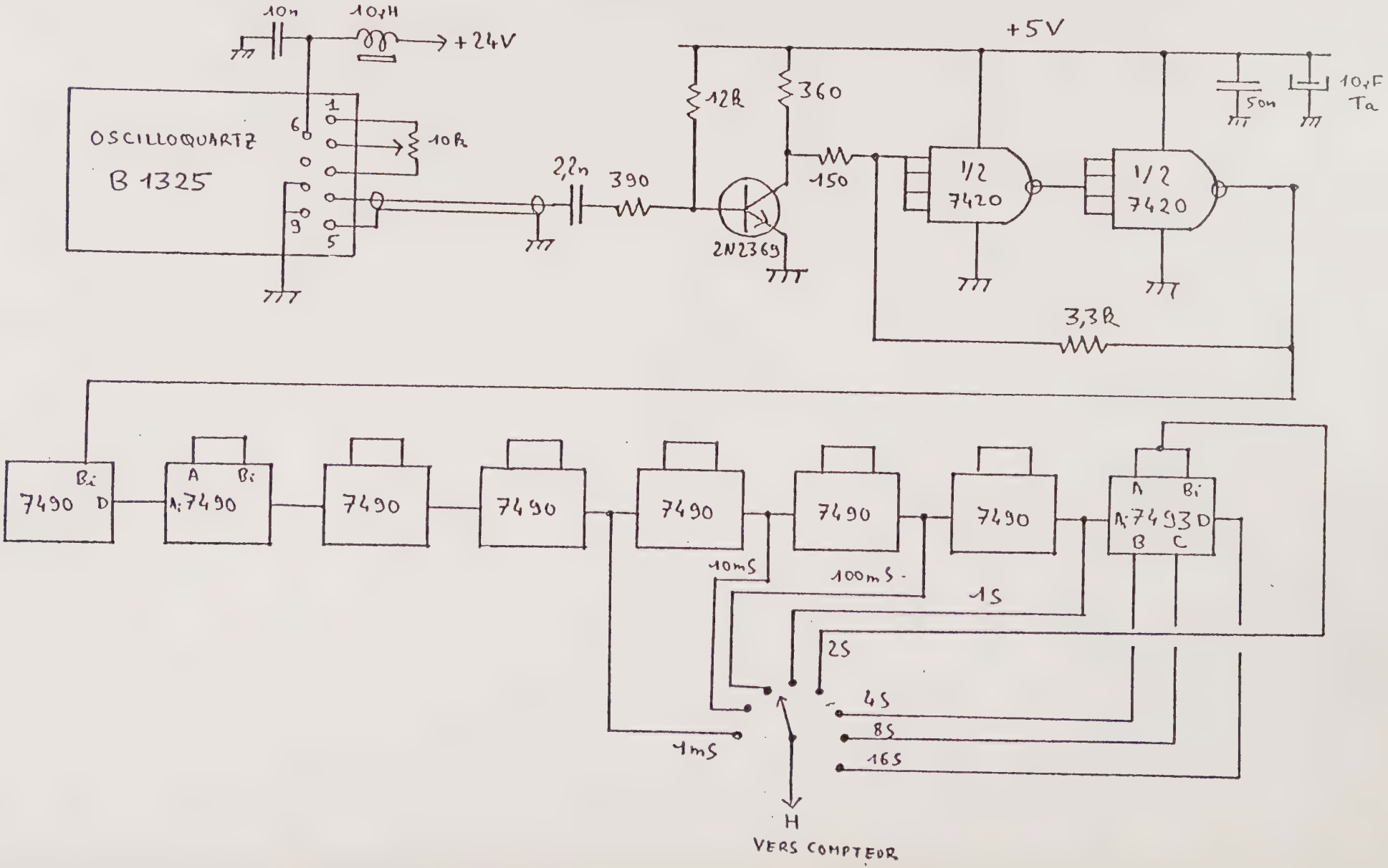


FIG 5

BASE DE TEMPS



COMPTEUR

FIG 6

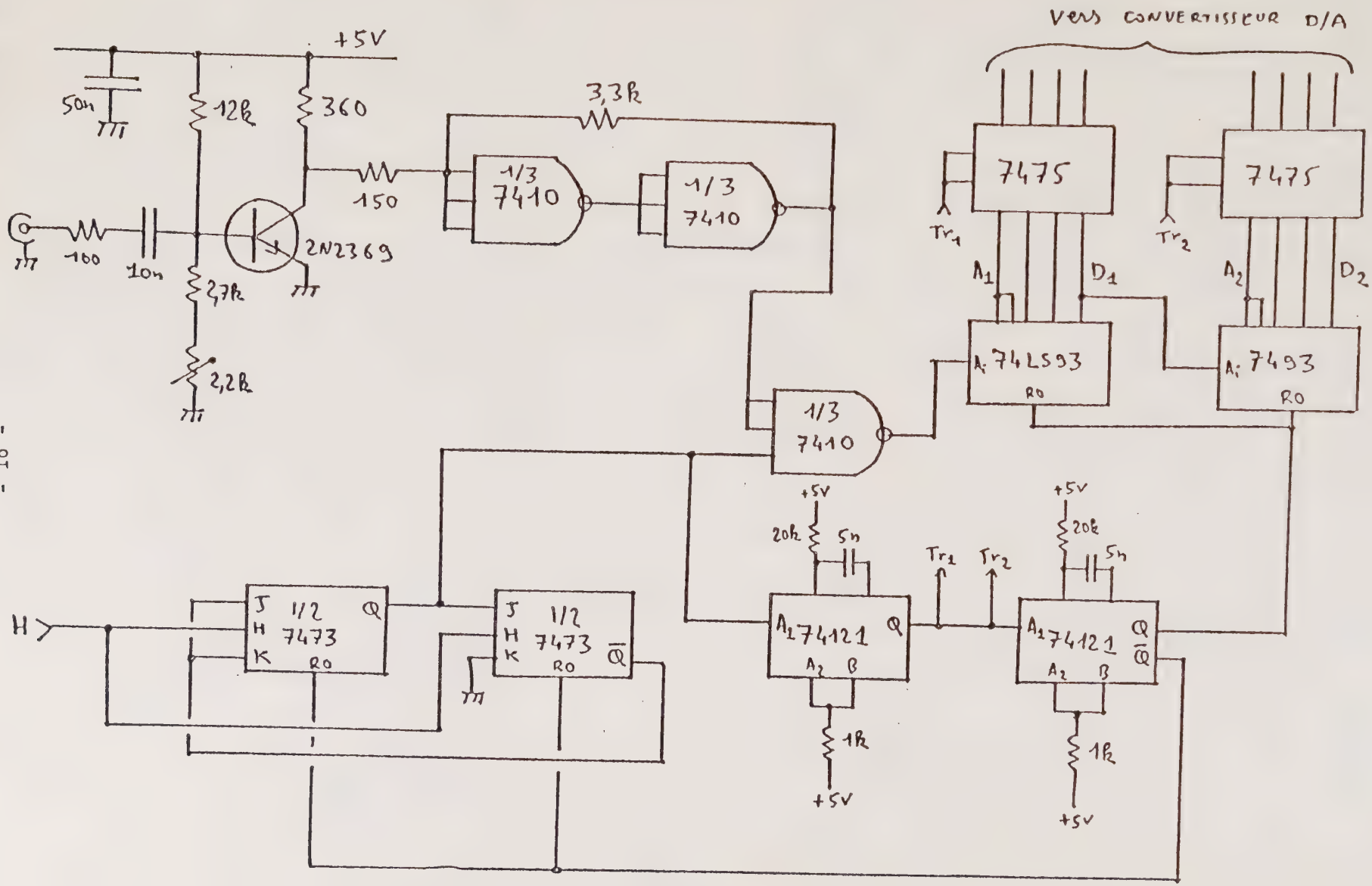


FIG 7

CONVERTISSEUR D/A et DERIVATEUR

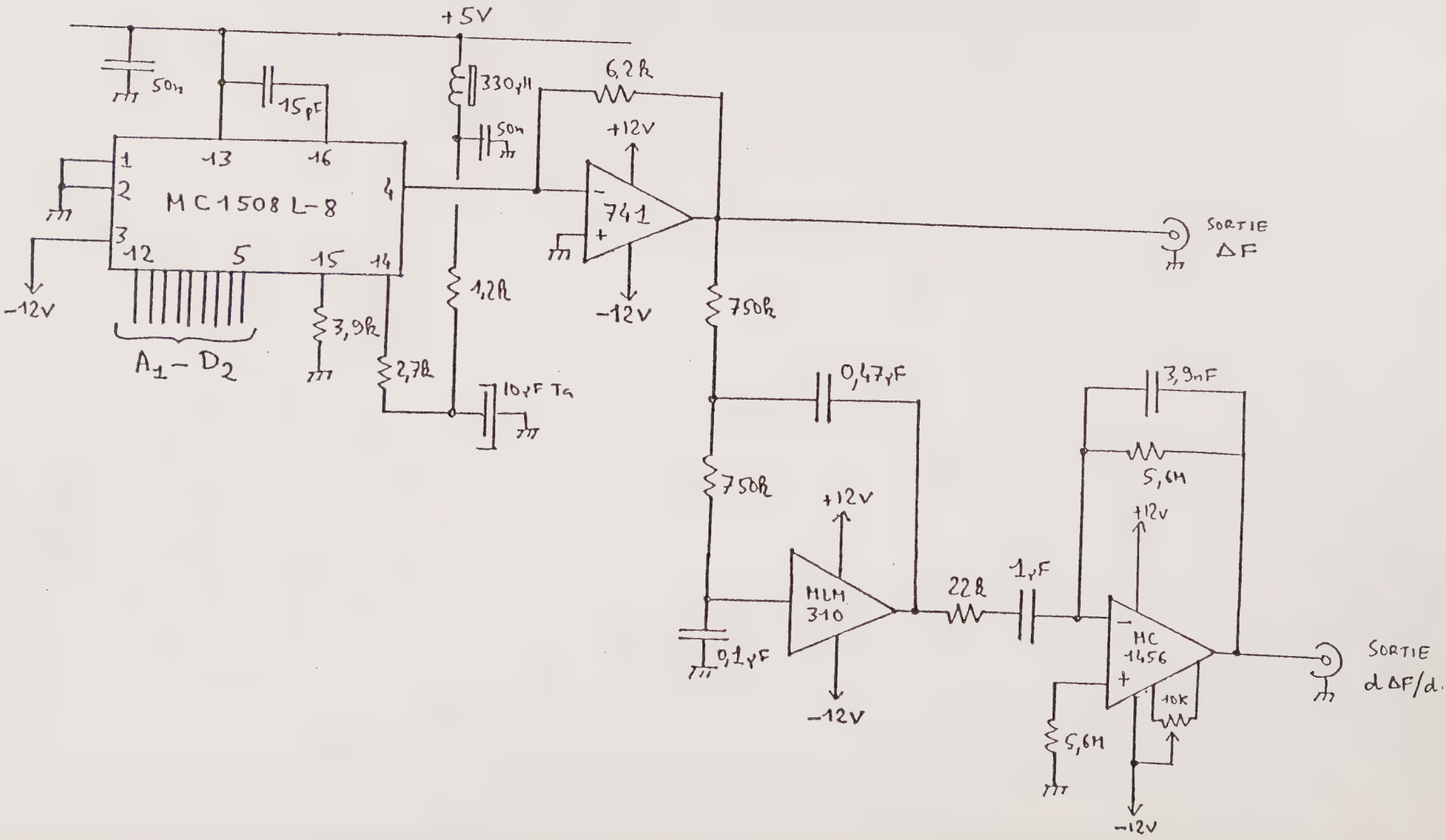


FIG 8

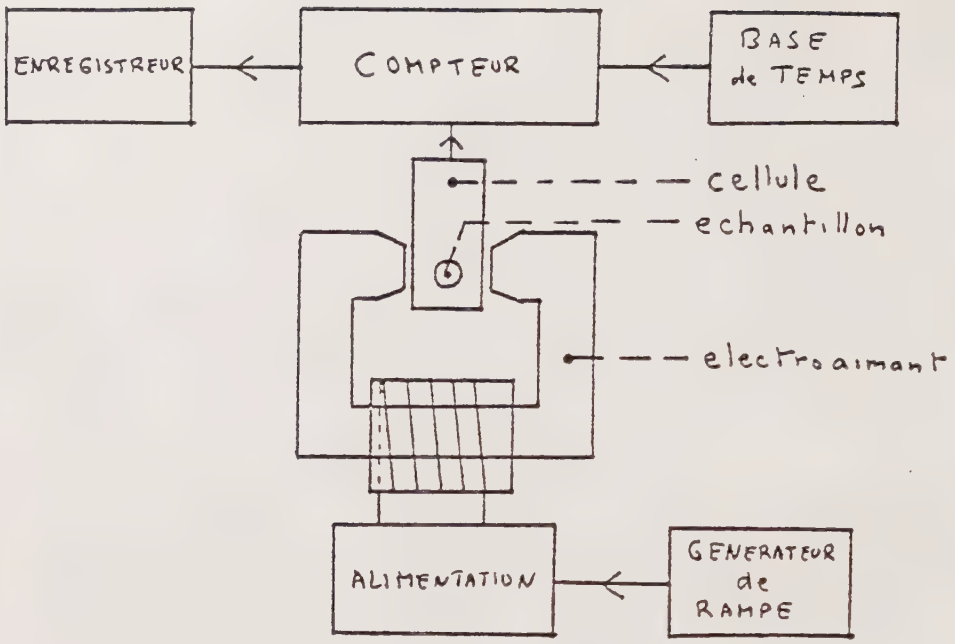
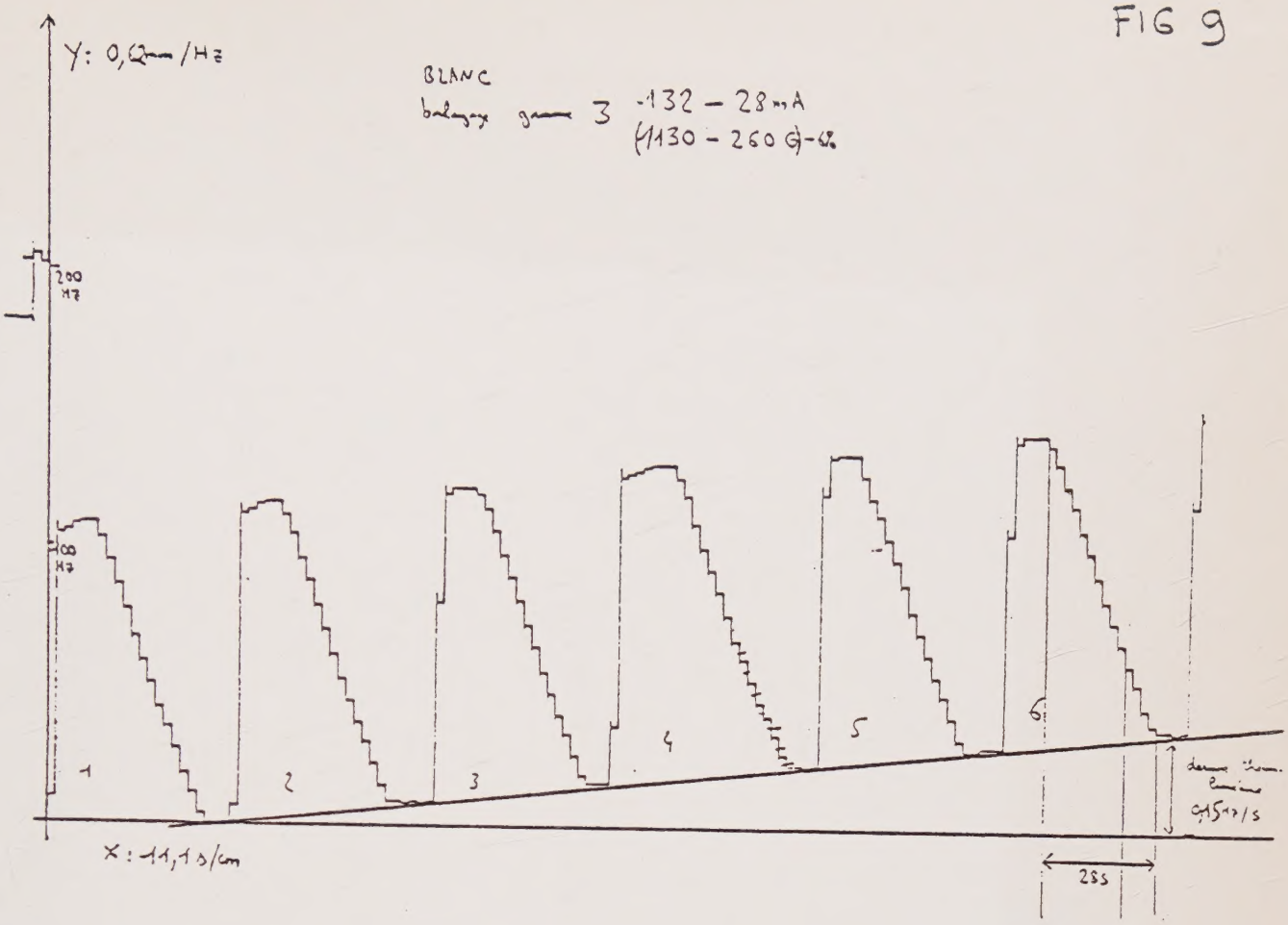
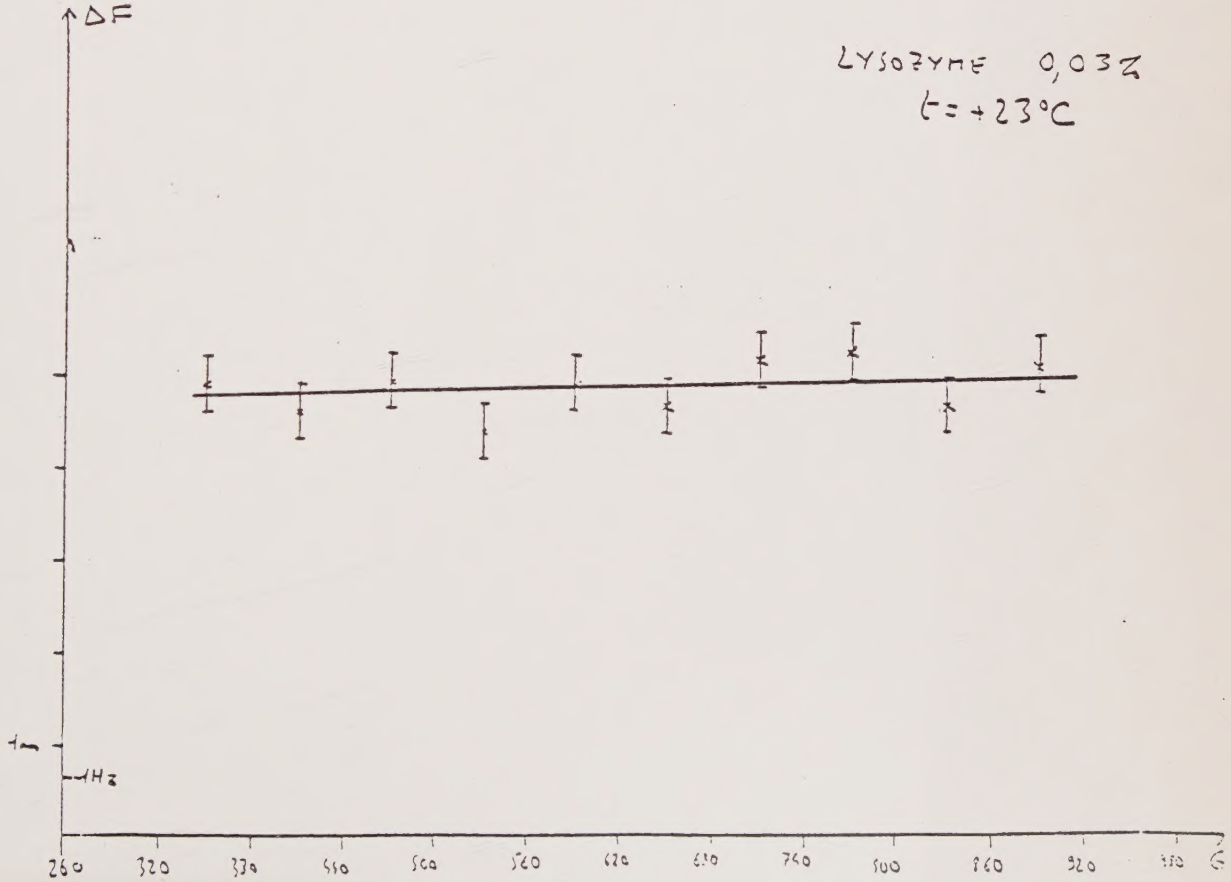

ENREGISTREUR
COMPTEUR
BASE de TEMPS
cellule
echantillon
electroaimant
ALIMENTATION
GENERATEUR de RAMPE

FIG 9


Y: 0,62 mm/Hz
BLANC
balayage gamme 3 -132 - 28 mA
(1130 - 260 G)-4%
200 Hz
200 Hz
1
2
3
4
5
6
0,45 mm/s
X: 11,1 s/cm
28s


ΔF
LYSOZYME 0,03%
t = +23°C
1 mm
1 Hz
260
320
380
440
500
560
620
680
740
800
860
920
980
G